# ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 11 AVRIL 1938.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE BÉHAL.

### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président annonce à l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 20 avril au lieu du lundi 18.

SPECTROSCOPIE. — Constante universelle des spectres de bande. Attribution des raies de la bande à d'autres causes que la rotation de la molécule. Note de M. Henri Deslandres.

Cette Note prolonge une Note récente du 27 décembre 1937, présentée sous le même titre, et aussi de nombreuses Notes antérieures, publiées à partir de 1919, et consacrées aux spectres moléculaires et à leur constante universelle  $d_1 = 1062,5$  cm<sup>-1</sup>. Je prie le lecteur de se reporter à ces Notes des *Comptes rendus*, et en particulier à celles parues depuis 1931, qui montrent bien la progression des idées et des résultats.

Les belles théories des spectres moléculaires, appuyées sur les quanta et les niveaux d'énergie, apportent une explication aux principales particularités de ces spectres, mais elles sont complexes, et, parmi les hypothèses que l'on a dû faire pour les établir, il en est qui soulèvent des objections. Dans ma dernière Note, j'ai critiqué l'attribution, admise dès le début, des raies de la bande à la rotation de la molécule. D'autre part, dans la molécule  $C_4 - C_2$  ( $C_4$  et  $C_2$  étant des atomes ou radicaux quelconques), la raie de vibration a été attribuée à l'action du noyau de l'un des atomes,  $C_4$  par exemple, sur les électrons de  $C_2$ .

Or la constante B<sub>0</sub> de rotation, et la constante de vibration a" ou ω"<sub>0</sub>, et C. R., 1938, 1<sup>ee</sup> Semestre. (T. 206, N° 15.)

même aussi a' ou  $\omega_0$  sont reliées à la constante universelle  $d_1$  par la même formule très simple

(i) const. 
$$\nu = q d_i/s'r'$$
,

s' étant le nombre des électrons excités ou activés (¹), q et r' étant des nombres entiers; ce qui impose l'idée que les deux groupes de raies, dits de rotation et de vibration, ont la même origine ou des origines similaires. J'ai conclu que les raies de rotation étaient dues à l'action des électrons de  $C_1$  sur les électrons de  $C_2$ . On s'explique mieux ainsi que les deux groupes de raies apparaissent en même temps, étant même accolés l'un à l'autre dans les régions lumineuses et ultraviolettes. D'ailleurs, si  $s'_1$  et  $s'_2$  sont les nombres des électrons activés dans  $C_1$  et  $C_2$ , le nombre s' dans la formule est égal à  $s'_4 \times s'_2$  et est réduit à  $s'_2$ , si  $C_4$  est un atome d'hydrogène (²).

Je rappellerai d'abord brièvement comment la constante  $d_1$  et la formule (1) se sont imposées à mon attention, puis je montrerai que les électrons des atomes sont activés non pas un à un, mais par anneaux et sous-anneaux, et comment le nombre entier r' intervient dans la formule (1).

J'ai signalé en 1919 la constante d<sub>1</sub> dans les beaux spectres de bandes (dont la moitié était infrarque), dus à l'union des atomes H, C, N et O. Les fréquences des radiations les plus fortes des systèmes de bandes sont voisines de multiples de 1062, 5 ou de ses sous-multiples. La même relation a été étendue en 1924 aux raies les plus fortes des atomes et aussi de la chromosphère solaire. Le lien de ces spectres avec la fréquence  $d_1$  apparaissait très probable, mais n'était pas encore bien précisé. En 1925, le spectre infrarouge de la vapeur d'eau a apporté un trait de lumière qui a guidé dans la bonne voie. La bande d'absorption la plus forte de OH<sup>2</sup> v 1 595 et son premier harmonique sont accompagnés de raies de rotation équidistantes dont les intervalles sont égaux exactement à  $d_1/8 \times 6$ , et à  $d_1/8 \times 3$ . Or, avec la bande infrarouge Raman de ClH, l'intervalle correspondant est égal à  $d_1/17 \times 3$ . La constante  $B_0$  de ces spectres est liée simplement aux 8 électrons de O et aux 17 électrons de Cl, ce qui est exprimé par la formule (1), vérifiée ensuite sur de nombreux spectres moléculaires (voir les Tableaux de I à XII des Notes précédentes et le Tableau XIII ci-contre).

<sup>(&#</sup>x27;) J'ai appelé d'abord excités les électrons qui influent sur la fréquence émise, mais je les appellerai dorénavant activés, car le mot excité est employé déjà pour les électrons qui sont portés à un niveau d'énergie plus élevé.

<sup>(2)</sup> La règle  $s' = s'_1 \times s'_2$  a été vérifiée sur de nombreux spectres, mais non sur tous. Elle s'applique lorsque certaines conditions, qui sont encore à bien déterminer, sont remplies par les deux atomés ou radicaux.

	Fréquence			Nombre s'
Molécule et mode d'excitation.	de la constante			d'électrons excités ou actives
Région des mesures I. R. ou L. ou U. V.	derotation			dans l'atome ou le radical
Absorption, émission ou Raman.	ou de vibration	The state of the s		et nombre de leurs anneaux
Constante de rotation ou de vibration.	en cm <sup>-1</sup> .	et résidu		(a. ou a').
H <sup>2</sup> gazabs. I. R. interv. rot. de v 1595.		$=$ $d_1/8\times6$	-0,03	8 de O 2a.
» de v 3156.		$= d_1/8 \times 3$	+0,02	id.
» abs. vibration		$=$ $3d_1/2$	+1,7	2×4 de O2a.
» Raman vibration	3654,0	$= 55 d_1 / 8 \times 2$	+1,7	8 de O 2a.
» » » » » » » » » » » » » » » » » » »		$= 13 d_i / 7 \times 2$	-2,6	7 de OH 1a.
	» -=	$= 25 d_1/9 \times 3$	-0,2	9 de OH 2a.
lH gaz abs. I. R. interv. rotation	20,79	$= d_1/17 \times 3$	-0,04	17 de Cl 3a.
» Raman vibration	2886,0	$= 19 d_1 / 7$	+2,1	7 de Cl 1a.
	» ±	$= 106 d_1/13 \times 3$	-1,8	13 de Cl 2a'.
	» : = =	$= 163 d_1/15 \times 4$	+0,4	i5 de Cl 2a.
H <sup>3</sup> gaz abs. I. R. interv. rot. de v 5884.	9,98	$= d_1/9 \times 12$	+0,2	o de NH <sup>2</sup> 2a.
» de v 3337.		$= d_1/9 \times 6$	-0,0	id,
» Raman rotation		$= d_1/q \times 3$	+0,2	id.
» abs. vibration		$= 22 d_1 / 7$	-2,3	7 de NH <sup>2</sup> 1a.
	THE PARTY OF THE P	$=339 d_1/9\times12$	-0.6	o de NH <sup>2</sup> 2a.
O gazabs. I. R. interv. rot. de v 2144.	n 0 do 133	$= d_1/6 \times 8 \times 6$	-0,06	6 de C 2a. et 8 de O 2a.
» abs. vibration	and the second second	$= d_1/6 \times 8$	-1,1	id.
F2 abs. L. B" fond, rotation	0,3215=			20 de Ca 4 a. et de 18 de F2 2 a.
• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		$= \frac{d_1/20\times 9\times 9}{d_1/20\times 9\times 9}$		20 de Ca 4a. et 9 de F 2a.
» ω" ou a" fond, vibration		$= 11 d_1/20$	-0.6	20 de Ca 4a.
We out to Tomat Vibration		$= 10 d_1/18$	-6,5	18 de F <sup>2</sup> 2a.
gaz abs. U. V. rotation 2 B" de A.		$= \frac{d_1}{3\times 3}$	+0.6	3 de H3 dans H4? (1)
The second secon	58,8 =	THE RESERVE OF THE PROPERTY.	-0.2	id.
	Sugar Sept 16 Mar	The state of the s	-0,4	id.
» I. R. rotation 2 B' <sub>0</sub>	53,8 =		-0,02	<b>发展的意思</b>
»	36,0 =		+0,6	Street air ann a
» L rotation 2 B' <sub>0</sub>	26,0 =		-0,6	
»	19,4 =	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	+0,1	
»	75,0		-0.9	A Charles and A
» · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	21,8 =		+0,1	
» abs. U. V. ω <sub>0</sub> vibration de A	THE PARTY OF THE PARTY OF	$=217 d_1/9 \times 6$	+0,3	
» » $\omega_0$ de B		$= 121 d_1/9 \times 6$	-0,8	<b>国际工程中的</b> 现代的社会
» » de C	STATE OF THE PARTY	$=38d_1/9\times3$	-0,3	The state of the s
» Raman vibration	4162,1 =	$= 47 d_1/3 \times 4$	+0,6	That was kall

<sup>(3)</sup> On a écrit I. R., L., U. V. pour région infrarouge, lumineuse et ultraviolette, abs. pour absorption, interv. pour intervalle, rot. pour rotation, fond. pour fondamental, 3a. pour 3 anneaux, 2a' pour 2 anneaux dont le dernier, en comptant à partir de l'extérieur, est un sous-anneau.

<sup>(\*)</sup> Il est probable, mais non encore certain, que les systèmes de bandes de l'hydrogène sont dus la plupart à des polymères tels que  $H_t$ ,  $H_0$ ,  $H_8$ .

Le Tableau XIII présente d'abord les constantes de rotation de OH<sup>2</sup> et de Cl. Dans OH<sup>2</sup>, les deux électrons de H<sup>2</sup> agissent sur les 8 électrons de O, répartis en 2 anneaux, d'où le nombre s' égal à 8. Dans ClH, l'électron de H agit sur les 17 électrons et les 3 anneaux de Cl, d'où le nombre s' égal à 17. Avec la molécule suivante NH<sup>3</sup>, l'électron d'un atome H active les 9 électrons et les 2 anneaux du radical NH<sup>2</sup>. Le nombre r', dans ces molécules, a les valeurs 3, 6, 9, 12.

De plus, au-dessous de ces fréquences de rotation, on a placé les fréquences des bandes qui contenaient les raies de rotation et aussi des fréquences Raman. Or ces fréquences, qui sont de vibration, sont aussi toutes rattachées à la formule (1). En outre, pour  $OH^2$  et  $NH^3$ , les constantes de rotation et de vibration sont les multiples d'une même fréquence élémentaire, égale à  $d_4/8 \times 6$  avec  $OH^2$  et à  $d_4/9 \times 12$  avec  $NH^3$ . C'est une preuve de plus de la similitude de leurs origines.

Avec OH<sup>2</sup>, la fréquence Raman v 984 est à la fois un multiple de  $d_4/7 \times 2$  et de  $d_1/9 \times 3$ , 7 et 9 étant les nombres d'électrons du 1<sup>er</sup> anneau et des deux anneaux du radical OH. Je montrerai dans une Note prochaine que cette molécule a des raies de rotation autres que celles étudiées ci-dessus, et qui sont rattachées à  $d_4/7$  et à  $d_4/9$ .

Avec ClH, la fréquence Raman  $\vee$  2886 est un multiple de  $d_4/7$  et aussi de  $d_4/13 \times 3$  et de  $d_4/15 \times 4$ . Or, en partant de l'extérieur, 7, 13 et 15 sont les nombres d'électrons du 1<sup>er</sup> anneau de Cl, du 1<sup>er</sup> anneau augmenté des 6 électrons du sous-anneau suivant, et des deux premiers anneaux. Avec NH³, la fréquence de vibration  $\vee$  3337 est égale à  $d_4/7$  et à un multiple de  $d_4/9 \times 12$ , 7 et 9 étant les nombres d'électrons du 1<sup>er</sup> anneau et des deux anneaux de NH² (³). On vérifie une fois de plus la règle énoncée en décembre 1931, d'après laquelle les électrons sont excités ou activés par anneaux et sous-anneaux et successivement, ce qui apparaît naturel, lorsque l'atome voisin se rapproche d'eux progressivement. Si, dans la molécule, un ou plusieurs électrons sont déplacés d'un atome à un atome voisin, cette ionisation intérieure est décelée par les variations du nombre s'.

Les molécules suivantes CO et CaF<sup>2</sup> ne contiennent pas d'atomes d'hydrogène. Avec CO, qui est du type  $C_1 - C_2$ , suivant la règle énoncée plus haut, le nombre s', pour la rotation, est égal à  $6 \times 8$ , 6 et 8 étant les nombres

<sup>(°)</sup> On a ainsi, pour une même fréquence, plusieurs valeurs de  $q d_1/r's'$ , qui en différent légèrement. On peut admettre que les vibrations correspondantes sont légèrement forcées.

atomiques de C et de O, et la raie de vibration correspondante v2146 est aussi un multiple de  $d_1/6 \times 8$ .

La molécule  $CaF^2$  est du type  $C_4 - C_2 - C_3$  et, si  $C_3$  est disposé par rapport à  $C_4$ , et  $C_2$  comme  $C_2$  est disposé par rapport à  $C_4$ , le nombre s' doit être égal à  $s_1' \times s_2' \times s_3'$ ,  $s_1'$ ,  $s_2'$  et  $s_3'$  étant les nombres d'électrons activés dans les trois atomes. C'est justement le cas; s' peut être considéré comme égal à  $20 \times 9 \times 9$ , 20 et 9 étant les nombres atomiques de Ca et de F; le nombre r' est alors égal à 2. Autrement le nombre s' serait égal à  $20 \times (9+9)$ , et r' égal à 6. L'étude des molécules  $C_4 - C_2 - C_3$  est seulement commencée.

La dernière partie du tableau présente les constantes de rotation et de vibration des nombreux spectres moléculaires de l'hydrogène, constantes qui, la plupart, sont reliées simplement à  $d_4$ . La fréquence de la première raie Raman de rotation est égale exactement à  $d_4/3$ , et les intervalles des raies qui suivent sont rattachés à  $2d_4/9$ . Les constantes des niveaux d'énergie les plus bas, qui sont désignés par les lettres A, B et C offrent un intérêt spécial. Les données sont extraites du volume récent de Jevons sur les spectres des molécules diatomiques.

Ce tableau et les précédents montrent bien que le nombre r' de la formule a des valeurs très diverses. Tout se passe comme si la fréquence  $d_1/s'$  de la vibration normale était facilement divisible en parties égales.

La Note suivante exposera l'analyse du spectre infrarouge nouveau de la vapeur d'eau.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Nouvelle extension d'un type de problèmes relatifs aux équations du type elliptique. Note (') de M. Grorges Giraud.

Un problème général, objet principal d'une Note récente (2), peut être abordé dans des hypothèses plus générales, sans que l'allure de la discussion soit modifiée.

<sup>(1)</sup> Séance du 4 avril 1938.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 205, 1937, p. 1340-1343. La référence de C. W. Oseen doit être lue: Ark. för Mat. Astr. Fys., 25 A, nº 24, 1937, p. 1-39.

Dans les raisonnements intervient la transformation fonctionnelle (3)

où dV est l'élément euclidien à m dimensions, L est la distance entre deux points et f est une fonction continue donnée; R,  $\lambda$  et q sont positifs et indépendants de A. La valeur de F est une certaine moyenne de f dans le champ d'intégration; on a  $\lim_{\lambda \to 0} F(X;R) = f(X)$ ,  $\lim_{q \to 0} F(X;R) = \text{moyenne}$  ordinaire de f sur l'ensemble L(X,A) = R.

Hypothèses et notations: la frontière  $\mathcal{S}$  d'un domaine borné donné  $\mathcal{O}$ , dans l'espace euclidien à m dimensions, est recouverte par un nombre fini de domaines dans chacun desquels une coordonnée cartésienne est fonction des m-1 autres et ses dérivées existent et remplissent une condition de Dini (au sens de la première Note);  $\mathcal{S}$  n'a aucun point multiple; les  $\varpi_{\alpha}(\alpha=1,\ldots,m)$  sont les cosinus directeurs de la normale à  $\mathcal{S}$  dans le sens sortant de  $\mathcal{O}$ ; les  $a_{\alpha,\beta}(\alpha,\beta=1,\ldots,m)$  sont  $m^2$  fonctions qui remplissent une condition de Dini dans  $\mathcal{O}+\mathcal{S}$ ; aucune relation entre  $a_{\alpha,\beta}$  et  $a_{\beta,\alpha}$  n'est imposée; la forme quadratique  $a_{\alpha,\beta}$  est définie et positive en tout point de  $a_{\alpha,\beta}$  et  $a_{\alpha,\beta}$  est definie et fonctions continues dans  $a_{\alpha,\beta}$  et  $a_{\alpha,\beta}$  sont des fonctions continues dans  $a_{\alpha,\beta}$  et  $a_{\alpha,\beta}$  sont des fonctions continues sur  $a_{\alpha,\beta}$ 

Le problème est de trouver une fonction u continue dans  $\mathcal{O} + \mathcal{S}$  et qui remplisse les conditions

(2) 
$$\mathcal{F}u = \sum_{\alpha,\beta} a_{\alpha,\beta} \frac{\partial^{\alpha} u}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} + \sum_{\alpha} b_{\alpha} \frac{\partial u}{\partial x_{\alpha}} + cu = f \quad \text{dans} \quad \emptyset,$$

(3) 
$$\Theta u = \sum_{\alpha,\beta} a_{\alpha,\beta} \sigma_{\beta} \frac{\partial u}{\partial x_{\alpha}} + \chi u = \varphi \quad \text{sur } S,$$

ou les conditions généralisées correspondantes.

Soit W(L) la fonction déterminée par les conditions (4)

$$\begin{split} \mathbf{L}\Psi'' + (m-\mathfrak{t})\Psi' - g^{8}\mathbf{L}\Psi &= 0 \quad (g > 0), \\ \lim_{\mathbb{L} \to +\infty} \Psi &= 0, \quad \lim_{\mathbb{L} \to 0} \left[\Gamma\left(\frac{m}{2}\right) + 2\pi^{\frac{m}{2}}\mathbf{L}^{m-1}\Psi'\right] = 0. \end{split}$$

<sup>(3)</sup> Transformation déjà employée (Comptes rendus, 202, 1936, p. 380-382).

<sup>(\*)</sup> Une expression de cette fonction est dans le Journal de Mathématiques, 9° série, 11, 1932, p. 389-416; spécialement Chapitre II.

Soient  $\Xi$  un point  $(\xi_1, \ldots, \xi_{m-1}, \xi_m)$ , et  $\Xi'$  le point  $(\xi_1, \ldots, \xi_{m-1}, -\xi_m)$ . Nous posons

$$\Lambda_1 = \mathbf{L}(\mathbf{X}, \mathbf{\Xi}), \qquad \Lambda_3 = \begin{bmatrix} (x_1 - \xi_1)\cos\theta + (x_m + \xi_m)\sin\theta \end{bmatrix} \sin(2\theta), 
\Lambda_2 = \mathbf{L}(\mathbf{X}, \mathbf{\Xi}'), \qquad \Lambda_4 = -(x_1 - \xi_1)\sin\theta + (x_m + \xi_m)\cos\theta.$$

La fonction nommée H, dans la première Note est alors

$$\mathbf{H}_{1} = \Psi(\Lambda_{1}) + \Psi(\Lambda_{2})\cos(2\theta) - \Lambda_{3}\int_{\Lambda_{1}}^{+\infty} \frac{\Psi'\left(\sqrt{\Lambda_{2}^{2} - \Lambda_{4}^{2} + t^{2}}\right)}{\sqrt{\Lambda_{2}^{2} - \Lambda_{4}^{2} + t^{2}}} dt;$$

cela peut être rapproché d'une formule de M. Bouligand (§). Si maintenant des constantes  $a_{\alpha,\beta}$  remplissent les conditions imposées aux fonctions  $a_{\alpha,\beta}$ , et si k et les  $c_{\alpha}$  ( $\alpha = 1, \ldots, m$ ) sont d'autres constantes, nous déduisons de  $H_4$  la fonction  $H_2(X, \Xi)$  qui, si k est  $\sum \Sigma_{\alpha} c_{\alpha} \xi_{\alpha}$ , possède la singularité d'une fonction de Green quand X tend vers  $\Xi$ , et qui remplit les conditions

$$\begin{split} \Sigma_{\alpha,\beta} \, a_{\alpha,\beta} \, \frac{\partial^2 H_2}{\partial x_{\alpha} \, \partial x_{\beta}} - g^2 H_2 &= 0 \qquad (k > \Sigma_{\alpha} c_{\alpha} x_{\alpha}, X \text{ distinct de } \Xi), \\ \Sigma_{\alpha,\beta} \, a_{\alpha,\beta} \, c_{\beta} \, \frac{\partial H_2}{\partial x_{\alpha}} &= 0 \qquad (k = \Sigma_{\alpha} c_{\alpha} x_{\alpha}), \qquad \lim_{L(X, \omega) \to \infty} H_2(X, \Xi) &= 0. \end{split}$$

Pour résoudre le problème relatif aux conditions (2) et (3), formons une fonction continue  $w(\Xi)$ , positive dans  $\mathcal{O}$ , nulle sur  $\mathcal{S}$ , et dont les dérivées existent et remplissent une condition de Dini, et ne s'annulent simultanément en aucun point de  $\mathcal{S}$ ; une telle fonction se forme à l'aide de la transformation (1). Soient  $c_{\alpha}(\Xi) = -\partial w/\partial \xi_{\alpha}$  et  $k(\Xi) = w + \Sigma_{\alpha} c_{\alpha} \xi_{\alpha}$ . Soit  $H_3(X,\Xi)$  ce que devient  $H_2$  quand on y remplace toutes les constantes  $a_{\alpha,\beta}$ ,  $c_{\alpha}$  et k respectivement par  $a_{\alpha,\beta}(\Xi)$ ,  $c_{\alpha}(\Xi)$  et  $k(\Xi)$ . Une certaine fonction  $H(X,\Xi)$ , identique à  $H_3$  quand  $w(\Xi)$  et  $L(X,\Xi)$  sont inférieurs à certaines constantes positives, et dont il est aisé de compléter la définition, remplit toutes les conditions indiquées dans la première Note, et cela fournit la clef du problème.

Les cas où es données sont discontinues peuvent aussi être généralisés, en posant le problème d'une certaine façon. Nous supposons les discontinuités réparties sur des variétés closes  $\mathfrak{M}_n$ , à m-n dimensions, remplissant les conditions antérieurement énoncées  $\binom{6}{1}$ ; soit  $r_n(X)$  la plus courte

<sup>(5)</sup> Georges Bolligand, Georges Giraud et Paul Delens, Le problème de la dérivée oblique en théorie du potentiel (spécialement, 1 re partie, § 11), Paris, 1935.

<sup>(6)</sup> Comptes rendus, 201, 1935, p. 925-928 (l'actuelle fonction  $\chi$  était alors désignée par  $\psi$ ).

distance entre X et  $\mathfrak{M}_n$ . Nous continuons d'exiger que le quotient de u par  $-\log r_2 + \sum_{n\geq 3} r_n^{2-n}$  soit infiniment petit quand le dénominateur est infi-

niment grand, mais nous modifions les conditions imposées à u en chaque point M de  $\mathfrak{M}_i - \sum_{n \geq 0} \mathfrak{M}_n : u$  doit toujours être continu en M, et, si le

contingent de  $\mathcal{M}_1 + \mathcal{S}$  en M, au sens de M. G. Bouligand (7), ne se réduit pas à une seule variété linéaire, nous n'imposons pas d'autre condition; dans l'autre cas, si M est dans  $\mathcal{O}$ , nous exigeons que, sur la droite indéfinie passant par M et dont les coefficients de direction sont les  $\sum_{\alpha} (a_{\alpha,\beta} + a_{\beta,\alpha}) \varpi_{\beta}$ ,

où les  $\varpi_{\beta}$  sont les cosinus directeurs de la normale à  $\mathcal{M}_i$ , u se réduise à une fonction continûment dérivable en M; si M est sur S et que le contingent de  $\mathcal{M}_i + S$  en M se réduise à une seule variété linéaire, la condition  $\Theta u = \varphi$  doit être remplie. Cela nous permet d'englober dans nos considérations le cas où l'on a

$$|c| < Q \left[ \frac{\omega_1(r_1)}{r_1} + \frac{\omega_0(r_2)}{r_2^2} + \sum_{n \geq 3} \frac{\omega_1(r_n)}{r_n^2} \right], \quad |f| < Q \sum_n \frac{\omega_1(r_n)}{r_n^n},$$

les autres données discontinues  $(b_{\alpha}, \chi \text{ et } \varphi)$  ayant les limitations indiquées antérieurement  $(^{6})$ ; Q est une constante positive, et  $\omega_{h}(t)$  est une fonction croissante telle que  $\omega_{h}(t)\log^{1-h}t/t$  soit sommable dans le champ 0 < t < 1 (h = 0 ou 1). Dans ce cas général, la discussion des problèmes qui ne diffèrent entre eux que par les données f et  $\varphi$ , équivaut à la discussion d'une équation de Fredholm; s'il y a des conditions de compatibilité, elles s'expriment comme dans les cas antérieurement traités.

## PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Morphologie expérimentale et d'Endocrinologie vacante au Collège de France, pour la première ligne, M. Robert Courrier réunit l'unanimité de 27 suffrages.

<sup>(1)</sup> Introduction à la Géométrie infinitésimale directe (spécialement chap. X), Paris, 1932.

Pour la seconde ligne, M. Fernand Caridroit réunit l'unanimité de 24 suffrages.

En conséquence la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra:

En première ligne...... M. Robert Courrier.
En seconde ligne..... M. Fernand Caridroit.

### CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur le problème de Dirichlet et les fonctions sous-harmoniques. Note de M. Marcel Brelot.

1. Je voudrais d'abord attirer l'attention sur l'utilité d'un résultat de M. G.-C. Evans (¹), établi dans l'espace ordinaire et se démontrant de même dans le plan : étant donné un ensemble E borné fermé de capacité nulle, il existe une fonction harmonique hors de E, tendant vers  $+\infty$  en tout point de E. Alors, en considérant sur la frontière F d'un domaine borné D l'ensemble des points irréguliers comme la limite d'une suite croissante d'ensembles fermés de capacité nulle, on peut construire une fonction harmonique > o dans D, tendant vers  $+\infty$  en tout point irrégulier. D'où : Étant donné  $\varphi(P)$  continue sur F, considérons les deux familles de fonctions harmoniques dans D dont la p.g.l. en tout point frontière P est  $\leq \varphi(P)$  ou respectivement dont la p.p.l. est  $\geq \varphi(P)$ . En chaque point de D, la borne supérieure de la première famille et la borne inférieure de la deuxième coïncident avec la solution généralisée (Wiener) du problème de Dirichlet pour D et  $\varphi(P)$ .

2. D'autre part MM. Keldych et Lawrentieff (2) ont montré, à propos du problème de Dirichlet, l'intérêt d'une approximation des domaines par l'extérieur, en restreignant d'ailleurs les domaines pour aller plus loin. Voici quelques résultats nouveaux:

Considérons dans l'espace à  $n \ge 2$  dim. (et pour l'écriture, à 3 dim.) un domaine borné D, de frontière F sans portion intérieure. Soit une suite de

<sup>(1)</sup> Monatsh. f. Math. u. Physik, 43, 1936, S. 419.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 204, 1937, p. 1788.

domaines réguliers  $D_n$ , emboîtés  $(D_n > D_{n+1})$ , de frontière  $F_n$ , contenant D+F et de limite D+F. Soit  $\varphi(P)$  continue sur F, prolongée en  $\Phi$  continue partout,  $\psi_n$  la solution du problème de Dirichlet pour  $D_n$  et valeurs-frontière  $\Phi$ . Comme l'ont dit les auteurs précédents,  $\psi_n$  a une limite  $\psi_n$ , définie dans D+F, indépendante de  $\Phi$  et  $D_n$ ; on l'appellera solution externe pour D et  $\varphi$ . On dira que P de F est hyperstable si  $\psi(P) = \varphi(P)$  quelle que soit  $\varphi$ ; alors  $\psi(M) \to \varphi(P)$  quand M de D+F tend vers P et P est régulier et « stable » au sens de la stabilité des auteurs précités. Pour que P soit non hyperstable, il faut et suffit qu'il existe au voisinage de P une fonction sous-harmonique dont la valeur en P soit P à sa P g.l. en P par l'extérieur. Cela contient le caractère local de l'hyperstabilité et montre que le voisinage appartenant à P+F d'un point non hyperstable est un quasi-voisinage.

3. Soit u sous-harmonique dans un domaine contenant D + F,  $u_p$  obtenue par médiation spatiale (rayon 1/p), continue, décroissante, s.h., de limite u. A la suite  $D_n$  correspond la solution  $h_n^p$  du problème de Dirichlet

pour  $D_n$  et la distribution  $u_p$ .

 $\lim h_n^p = \text{sol. externe pour D et } u_p$ ,

 $\lim h_n^p =$  meilleure majorante harmonique de u dans  $\mathbf{D}_n$ ,

 $\lim_{n \to \infty} \lim_{n \to \infty} h_n^p = u^6, \text{ majorante harmonique externe (3), définie dans D} + F.$ 

On démontre que

$$\lim_{\stackrel{}{\rho}\infty}\lim_{\stackrel{}{n}\infty}h_n^{\rho}=\lim_{\stackrel{}{n}\infty}\lim_{\stackrel{}{\rho}\infty}h_{\frac{}{\rho}}^{\rho}\quad (\text{dans }D+F);$$

contrairement à ce qui se passe en général dans l'approximation du domaine par l'intérieur. D'où u<sup>0</sup> = u en tout point frontière hyperstable.

4. Soit  $-\mu$  une distribution de masses  $\leq$  o sur D+F, de potentiel  $\psi$  et  $-\nu_n$  la distribution sur  $F_n$  obtenue par balayage de  $D_n$ . On peut en extraire une suite convergeant vers une distribution  $-\nu$  sur F. Alors

$$\lim_{n \, \infty} \int_{\mathbb{F}_n} \!\! - \frac{d\nu_n(\mathbf{S})}{\mathbf{P}\mathbf{S}} = \omega^0\left(\mathbf{P}\right) = \!\! \int \!\! - \frac{d\nu(\mathbf{S})}{\mathbf{P}\mathbf{S}} \qquad (\mathbf{P} \; \mathbf{dans} \; \mathbf{D} + \mathbf{F}).$$

- v est déterminée par son potentiel égal à wº dans D + F, à w à l'extérieur. On obtient ainsi l'existence de l'hyperbalayage (\*).

5. Prenons pour μ la masse-unité en P (dans D+F) dont le balayage

(3) Comptes rendus, 206, 1938, p. 37.

<sup>(\*)</sup> Même dans le cas du plan. Voir Comptes rendus, 206, 1938, p. 638.

dans  $D_n$  donne  $v_n^P$  avec, par extraction, une limite  $v^P$ , d'ailleurs complètement déterminée par son potentiel. On démontre que la solution externe pour D et  $\varphi(S)$  continue vaut, en P,  $\int_{\mathbb{R}} \varphi(S) dv^P(S)$ , et que, si u est sous-harmonique,

$$u^{\theta}(\mathbf{P}) = \int_{\mathbf{F}} u(\mathbf{S}) \, d\mathbf{v}^{\mathbf{P}}(\mathbf{S}) - (\mathbf{P} \cdot \mathbf{dans} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{F}).$$

Ajoutons (P, Q dans D+F)

$$\int_{\mathbb{F}} \frac{dv^{0}(S)}{PS} = \int_{\mathbb{F}} \frac{dv^{p}(S)}{QS}$$

et, pour que P de F soit hyperstable, il faut et il suffit que  $v^P$  se réduise à la masse-unité en P, ou encore que  $v^P_n$  tende vers la seule masse-unité en P.

6. Quels que soient P, Q dans D + F, la fonction de Green  $G_n(P,Q)$  de  $D_n$  tend en décroissant vers une limite indépendante des  $D_n$ , soit  $G_e(P,Q)$ , dite fonction de Green externe pour D, symétrique en P; Q. Si P de F est hyperstable,  $G_e(P,Q) = 0$  quel que soit  $Q \not\simeq P$ , dans D + F. Si  $G_e(P,Q) = 0$  presque partout pour Q dans D + F, P de F est hyperstable. Enfin

$$\begin{aligned} G_e(P, Q) &= \frac{r}{PQ} - \int_F \frac{r}{PS} d\nu^Q(S) = \frac{r}{PQ} - \int_F \frac{r}{QS} d\nu^P(S) \\ &(P, Q \text{ differents, dans } D + F). \end{aligned}$$

7. Reprenons la distribution  $-\mu$  dans D+F, de potentiel w. On démontre, pour P dans D+F,

$$w^{\mathrm{o}}(\mathbf{P}) = -\int_{\mathbf{F} \times \mathbf{D}} \! d\mu(\mathbf{Q}) \int_{\mathbf{F}} \frac{1}{\mathbf{QS}} d\nu^{\mathrm{p}}(\mathbf{S}), \qquad$$

d'où

$$w(\mathbf{P}) = w^{\scriptscriptstyle 0}(\mathbf{P}) - \int_{\mathbf{F} \times \mathbf{D}} \mathbf{G}_c(\mathbf{P}, \mathbf{Q}) \, d\mu(\mathbf{Q})...$$

En particulier, pour une distribution seulement sur l'ensemble des points-frontière hyperstables,  $\omega = \omega^0$  dans D + F.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les systèmes de points de Fekete d'un arc de cercle. Note de M. Boris Germansky, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Soit E un ensemble borné et fermé dans le plan des z. Prenons sur E  $n \ge 2$  points  $z_1, \ldots, z_n$  et formons la moyenne géométrique de leurs dis-

tances mutuelles  $\sqrt{\frac{|z_{\perp}|}{|z_{\perp}-z_{\mu}|}}$ ; son maximum, nommé le diamètre (1)

d'ordre n de E, est atteint pour au moins un système de n points de E, que l'on appelle un système de points de l'ekete (²) (syst. F) d'ordre n de E. Les syst. F sont fondamentaux dans la théorie du diamètre transfini (¹) et dans la théorie de l'approximation (³) et de l'interpolation (\*). Ils n'ont été obtenus jusqu'aujourd'hui que pour le cercle et le segment de droite. Nous nous occuperons des syst. F d'un arc de cercle

- 2. Démontrons d'abord la proposition auxiliaire :
- I. Soit A un arc du cercle-unité C dont l'ouverture est  $\alpha(o < \alpha < 2\pi)$ . Si  $n \ge 2\pi/2\pi$ ,  $\alpha$ , alors tout syst. F d'ordre n de A contient les deux extrémités de A ( $^{5}$ ).
  - 3. Notre proposition découle du lemme
  - II. Les z variant sur C, l'expression  $\Delta(z_1, ..., z_n) = \prod_{i=1}^n |z_{ij} z_{ij}|$  atteint

un maximum relatif seulement pour les sommets d'un polygone régulier. Ce lemme rentre, au fond, dans le théorème de M. Hadamard sur les déterminants.

4. Supposons, pour démontrer I, que, pour  $n \ge \lfloor 2\pi/(2\pi - \alpha) \rfloor$ , un syst. F  $z_1, \ldots, z_n$  ne contienne pas les deux extrémités de A à la fois. Alors  $z'_0 = z_v e^{i\varepsilon}$  ( $v = 1, \ldots, n$ ), avec  $\varepsilon$  réel et de module suffisamment petit, donneront un syst. F nouveau de A contenu à l'intérieur de A; donc ils fourniront un maximum relatif de  $\Delta(z_1, \ldots, z_n)$  sur le cercle C. D'après II,  $z'_1, \ldots, z'_n$  devraient être les sommets d'un polygone régulier. Mais de l'hypothèse  $n \ge /\lfloor 2\pi/(2\pi - \alpha)\rfloor$  découle qu'à l'intérieur de A il n'y a pas de place pour tous les sommets d'un tel polygone.

5. Établissons maintenant pour le polynome

$$p(z) = (z - z_1) \dots (z - z_n) = z^n + c_1 z^{n-1} + \dots + c_n$$

dont les racines constituent un syst. F de l'arc A de C d'ouverture a,

<sup>(1)</sup> FEKETE, Math. Zeitsch., 17, 1923, p. 228-249.

<sup>(2)</sup> Walsh, Interpolation and Approximation, New-York, 1935, p. 176.

<sup>(\*),</sup> FERETE, Math. Zeitsch., 37, 1933, p. 635.

<sup>(4)</sup> FEKETE, Zeitsch. für angew. Math. und Mech., 6, 1926, p. 410; WALSH, loc. cit.

<sup>(5)</sup> Si  $n < [2\pi/(2\pi - \alpha)]$ , alors aucun syst. F d'ordre n de A ne contient les deux extrémités de A a la fois et il y a une infinité de tels systèmes, tandis que, si  $n \ge [2n/(2\pi - \alpha)]$ , il y a comme nous le verrons, un syst. F unique d'ordre n de A.

 $[n \ge (2\pi/2\pi - \alpha)]$  une relation algébrico-différentielle. Comme, d'après 1, tout syst. F de A contient pour ces n les deux extrémités de A, nous pouvons prendre ces dernières comme  $z_1$  et  $z_n$ . On obtient comme plus haut

$$z_{\nu}p''(z_{\nu}) - (n-1)p'(z_{\nu}) = 0 \Leftrightarrow (\nu = 2, \dots, n-1).$$

Donc le premier membre de degré n-2 au plus, est, à un facteur constant près,  $p(z)/(z-z_n)$  ( $z-z_n$ ), et en comparant les coefficients de  $z^{n-2}$ , on obtient la relation voulue

$$(t) \quad (z-z_1)(z-z_n)zp''(z)-(n-1)(z-z_1)(z-z_n)p'_1(z)+(n-1)c_1p'(z)=0.$$

6. En prenant encore  $p(z) = z^n + c_1 z^{n-1} + \dots + c_n$  et en posant  $z_1^k + z_2^{k-1} z_2 + \dots + z_1 z_n^{k-1} + z_n^k = \beta_k \qquad (k = 1, \dots, n),$ 

on obtient les *n* équations suivantes pour  $c_1, \ldots, c_n$ :

(2) 
$$-\nu(n-\nu)c_{\nu}+(n-1)c_{1}(c_{\nu-1}+\beta_{1}c_{\nu-2}+\ldots+\beta_{\nu-1})=0$$
 ( $\nu=2,\ldots,n-1$ ),

(3) 
$$c_{n-1} + \beta_1 c_{n-2} + \dots + \beta_{n-2} c_k + \beta_{n-2} = 0,$$

(4) 
$$c_n = z_1 z_n (c_{n-2} + \beta_1 c_{n-3} + \ldots + \beta_{n-2}) + 0.$$

D'après (2), c, est un polynome de degré  $\nu$  (exactement) en  $c_i$  (pour  $\nu = n - 1$ ) à (3). En égalant, on obtient une équation

$$g(c_1) = 0,$$

de degré exact n-1 pour  $c_i$ . A toute solution  $c_i^{(v)}$ ,  $v=1,\ldots,n-1$  de (5 correspond un système de n points  $z_i^{(v)}$ , ...,  $z_n^{(v)}$ , racines de

$$p_{2}(z) = z^{n} + c_{1}^{(v)} z^{n-1} + q_{2}(c_{1}^{(v)}) z^{n-2} + \ldots + q_{n}(c_{1}^{(v)})$$

[on obtient  $c_n = q_n(c_1) de(4)$ ].

7. C est divisé par  $z_1$  et  $z_n$  en deux arcs  $A_1$  et  $A_2$ . On s'assure facilement qu'il y asur C au moins n-1 « systèmes maximaux » distincts  $M^{(1)}, \ldots, M^{(n-1)}$  de n points  $z_1, \ldots, z_n$  de C dont deux  $z_4$  et  $z_n$  sont fixes et les autres rendent  $A(z_1, \ldots, z_n)$  maximum (relatif), notamment : un premier  $M^{(1)}$  dont tous les points sont situés sur  $A_1$ , un second  $M^{(2)}$  dont n-3 points sont situés à l'intérieur de  $A_1$  et un point à l'intérieur de  $A_2$ , etc., jusqu'au système  $M^{(n-1)}$  dont tous les points sont situés sur  $A_2$ . Mais à chaque système  $M^{(n)}$  doit correspondre un polynome  $p(z) = (z-z_1) \ldots (z-z_n)$  satisfaisant à (1). Par conséquent, le coefficient de  $z^{n-1}$  dans p(z) doit vérifier (5). Il en résulte qu'il y a sur C exactement n-1 systèmes maximaux de n points dont deux points sont donnés à l'avance.

III. Tout are A de cercle d'ouverture  $\alpha$  admet pour  $n \ge 2\pi/2\pi - \alpha$  un système F d'ordre n.

Il résulte de (III) que les  $z_n$  sont situés, pour tout système F d'ordre  $n \ge 2\pi/2\pi - \alpha$  de A, symétriquement par rapport à la droite qui partage l'arc A en deux parties égales (ce qui est vrai pour tout  $M^{(r)}$ , v = 1, ..., n-1 pour vu que  $n \ge 2$ ).

HYDRAULIQUE. — Nouvelles recherches théoriques sur l'écoulement par vanne de fond. Note (') de M. Léopold Escande, présentée par M. Charles Camichel.

Nous avons déjà exposé (²) les résultats obtenus dans nos recherches théoriques et expérimentales sur l'écoulement par une vanne dont l'ouverture rectangulaire correspond au fond et à toute la largeur d'un canal à radier horizontal. Dans la Note actuelle nous étendons le problème au cas, fréquent dans la pratique, où il existe une dénivellation B entre le radier amont et le radier aval du canal (voir la figure ci-contre).

En raisonnant comme dans le cas B=o, et en appliquant le théorème d'Euler avec les mêmes approximations et les mêmes hypothèses, on obtient la relation

$$(16) \qquad \left(\frac{h'}{\Lambda} - \frac{B}{\Lambda}\right)^2 = \left(\frac{h_2}{\Lambda} - \frac{B}{\Lambda}\right)^2 - \frac{2}{S}\left(\frac{q}{\Lambda\sqrt{\Lambda}}\right)^2 \frac{\frac{h_2}{\Lambda} - m}{m\frac{h_2}{\Lambda}} + 2\varepsilon\frac{B}{\Lambda}\left(\frac{h_2}{\Lambda} - \frac{h'}{\Lambda}\right),$$

dans laquelle

$$\grave{\epsilon} = \frac{h_2 - h''}{h_2 - h'}$$

est un coefficient théoriquement compris entre o et 1, h'' désignant la hauteur piézométrique au-dessus du point le plus bas du radier, dans la section S''.

On a d'autre part

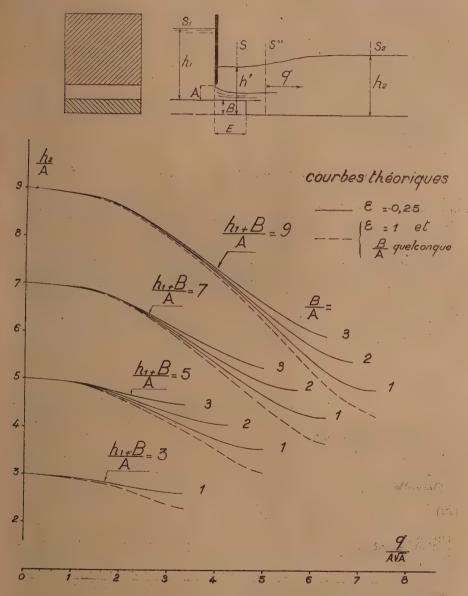
(18) 
$$\frac{q}{A\sqrt{A}} = m\sqrt{2g\left(\frac{H_4}{A} + \frac{B}{A} - \frac{h'}{A}\right)},$$

la charge totale H, étant donnée en fonction de  $h_i$  et de q par la relation (10).

<sup>(1)</sup> Séance du 4 avril 1938.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 205, 1937, p. 409 et 649; 206, 1938, p. 96 et 164.

Les relations (16) et (18), pour une ouverture de vanne A et un décro-



chement B donnés, permettent de calculer deux des quantités  $h_i$ ,  $h_2$ ,  $h'_i$ , q, connaissant les deux autres, c'est-à-dire fournissent la solution complète

du problème, si l'on sait les valeurs à adopter pour  $\epsilon$  et pour le coefficient de contraction m. On a déjà vů, dans l'étude du cas B=o, que l'on peut admettre pour m la valeur o, 611, en assimilant la partie inférieure de la vanne à une mince paroi.

En ce qui concerne ε, nous verrons que l'expérience conduit à lui attribuer une valeur pratiquement égale, soit à 0,25, soit à 1, ou demeurant comprise entre ces limites extrêmes.

En faisant h' = mA + B dans (15), on obtient la valeur limite de  $h_2$ , an-dessons de laquelle la veine est dénoyée et le ressaut chassé vers l'aval, au moyen de la relation

(18) 
$$\left(\frac{h_2}{\Lambda} - \frac{B}{\Lambda}\right)^2 - m_a^2 - \frac{2}{S} \left(\frac{q}{\Lambda\sqrt{\Lambda}}\right)^2 \frac{\frac{h_2}{\Lambda} - m}{m\frac{h_2}{\Lambda}} + 2\varepsilon \frac{B}{\Lambda} \left(\frac{h_2}{\Lambda} - \frac{B}{\Lambda} - m\right) = 0.$$

Quand  $h_2$  est égal à cette valeur limite, le ressaut est localisé derrière la section contractée.

Ensin, pour des valeurs de  $h_2$  inférieures ou égales à cette valeur limite, la relation (16) n'est plus applicable, h' conserve la valeur constante h' = mA + B, et le débit q, indépendant de  $h_2$ , est donné par l'expression (15).

On voit sur la figure l'influence de  $\varepsilon$  sur  $h_2$ . Les courbes, indépendantes de B pour  $\varepsilon = 1$ , correspondent, pour  $\varepsilon = 0, 25$ , à des écarts croissants avec B.

ELECTRICITÉ. — Transport d'ions par un courant gazeux. Expansion d'une colonne gazeuse ionisée. Note de Marguerite Moreau-Hanot, transmise par M. Aimé Cotton.

La solution la plus élégante pour le transport des charges électriques dans une machine à addition semble être l'emploi de molécules gazeuses comme véhicules. Cette méthode, il est vrai, nécessite une grande vitesse du courant gazeux pour vaincre le champ répulsif dû à la charge du collecteur (¹), mais cette condition devient acceptable si, par une forme convenable donnée au pôle ou par quelque autre artifice, on rend le champ à peu près uniforme le long des tubes où circule le gaz. Un obstacle plus

<sup>... (1)</sup> Comptes rendus, 201, 1935, p. 1332.

grave tient à la répulsion mutuelle des ions, qui provoque le dépôt d'une partie d'entre eux sur les parois; il est donc intéressant d'étudier en particulier ce dernier phénomène.

Calcul de l'expansion. — Entre un ioniseur et un collecteur, supposons un tube isolant de rayon R, de longueur h parcouru par un courant gazeux de vitesse uniforme u. A l'entrée de ce tube, les ions qui traversent un cercle de rayon  $r_0$  centré sur son axe transportent un courant I, le rayon r de la colonne d'ions qu'ils déterminent s'accroît progressivement par suite du champ radial, qui est environ 2 I/ur à la périphérie. La mobilité des ions étant k, on aurait, si l'influence des remous était négligeable,

$$\frac{dr}{dx} = \frac{21k}{u^2r}.$$

La condition pour que le courant I arrive au collecteur est que r reste inférieur à R, d'où

$$\frac{41kh}{u^2} < \mathbb{R}^2.$$

Quel que soit  $r_0$ , la limite supérieure du courant I transporté est  $(u^2 R^2)/(4kh)$ .

Études expérimentales. — Le transport d'ions a été étudié dans l'air, pour des vitesses variant de 15 à 125 m/s. Les ions sont fournis généralement par l'émission d'une pointe d'aiguille; ils sont transportés dans un tube isolant (en rhodoïd) de longueur et de diamètre variables; ils sont enfin recueillis dans un long tube conducteur relié à la terre par l'intermédiaire d'un microampèremètre.

Voici les résultats de quelques séries de mesures :

		. :::	Ι (μΑ)			
R (cm).,	h (cm).		théor.	mes.		
2,5.	12,5	34	( X ) ( )	I		
»	7,5	· » ,	1,7	2,2		
2	8	65	3,6	3,4		
» ·		90	6,8	5,6		
	of my	122	12,4	8,8		
	24	95		1,6		
» `	, »	122	4,1	2,2		

Dans ces mesures, comme dans toutes celles qui furent réalisées, le courant transporté est de l'ordre de grandeur prévu, mais il diminue plus

vite que n'indique le calcul quand la longueur croît; par contre l'accroissement de la vitesse, du fait qu'il augmente la turbulence, a évidemment une action moins favorable dans la pratique que dans le cas théorique où l'on suppose l'écoulement lamellaire.

En extrapolant ces résultats, on peut conclure que le transport de plus grandes quantités d'électricité à des distances de l'ordre du mètre n'est réalisable, sans dépense exagérée d'énergie, que si l'on utilise une vapeur lourde où la mobilité des ions est moindre, ou encore un dispositif susceptible d'enrayer la divergence du faisceau d'ions.

ÉLECTRONIQUE. — Sur l'énergie et l'intensité des photoneutrons, du beryllium et du deuton. Note de M. Hans von Halban jun., présentée par M. Jean Perrin.

Si une source de neutrons rapides est placée dans un récipient rempli d'eau, la densité de neutrons thermiques en fonction de la distance de la source est représentée par la courbe bien connue  $[(^{+}),(^{2})]$ . La densité passe par un maximum dont la distance de la source croît avec l'énergie des neutrons rapides à la sortie de la source. Au delà de ce maximum la densité décroît d'autant plus rapidement que les neutrons de la source sont plus lents. La surface totale de la courbe en question est proportionnelle à  $Q.\tau$ , Q étant le nombre de neutrons émis par seconde par la source et  $\tau$  la durée moyenne de séjour dans l'eau d'un neutron avant d'être absorbé ( $^{3}$ ). En se basant sur le nombre de neutrons émis par une source de (Rn + Be), déterminé par Amaldi et Fermi ( $^{3}$ ) et par Paneth ( $^{4}$ ), on peut donc déterminer le nombre de neutrons émis par une source quelconque.

J'ai déterminé la distribution de la densité des neutrons thermiques produits par ralentissement des neutrons rapides provenant de quelques sources de photoneutrons afin d'en déduire leur énergie. Plusieurs cibles

<sup>(4)</sup> Amaldi et autres, Proc. Roy. Soc., A. 149, 1935, p. 522.

<sup>(2)</sup> BJERGE et WESTCOTT, Proc. Roy. Soc., A. 150, 1935, p. 709.

<sup>(3)</sup> Phys. Rev., 50, 1936, p. 899.
(4) Paneth, Glückauf et Loleit, Proc. Roy. Soc., A. 157, 1936, p. 412. Il semble utile de remarquer que le résultat de ces auteurs sont en assez bon accord : Amaldi et Fermi trouvent 25 000 neutrons par mètre cube et par seconde et Paneth trouve 7000 neutrons par seconde et par mètre cube, mais dans un volume de liquide dans lequel seulement un tiers des neutrons est absorbé.

en dysprosium furent utilisées comme détecteurs de neutrons thermiques. Des sources de radiúm (100 à 400<sup>m²</sup>) et une source de MsTh (contenant 80<sup>m²</sup> de RdTh) furent utilisées pour produire des photoneutrons dans le beryllium et dans le deuterium.

Ce sont exclusivement les rayons γ de 2,64 MeV du Th C" qui sont capables de produire des photoneutrons dans le deuterium, ceux de 1,6 MeV étant au-dessous de l'énergie de liaison. Ces derniers rayons pourraient être efficaces pour le beryllium, mais puisqu'ils sont beaucoup moins nombreux que les rayons de 2,64 MeV et puisque la section efficace du beryllium pour les rayons de 1,6 MeV est beaucoup plus petite, on peut aussi, dans le cas du beryllium, attribuer tous les photoneutrons observés à la radiation de 2,64 MeV.

La comparaison de la surface des courbes donnant la distribution de densité des neutrons thermiques avec la surface obtenue avec une source de Rn + Be, en admettant qu'une telle source émet 23000 neutrons par seconde et par mètre cube, donne les valeurs suivantes pour la section efficace pour l'effet photonucléaire produit par les rayons de 2,64 MeV

Deuton,  $\sigma_D = 10 \pm 0.8 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$ ; beryllium,  $\sigma_{be} = 3.1 \pm 0.4 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$ .

Ces valeurs sont basées sur l'hypothèse que le Th C" émet un quantum de 2,64 Me V par désintégration. Il s'agit donc de valeurs minima qu'il faudrait augmenter d'une part si le nombre de neutrons émis par une source de Rn + Be est trouvé plus grand, et d'autre part si l'on trouve que le nombre de rayons γ de 2,64 Me V émis par désintégration par le Th C" est plus petit que l. Mais il semble peu probable que cette augmentation puisse dépasser 20 pour 100.

Les mesures avec les rayons γ du radium furent réalisées pour obtenir des renseignements sur l'énergie des photoneutrons produits par ces rayons, en comparant les distributions de densité de neutrons thermiques à ceux obtenus avec la combinaison RdTh - ²D. On sait que cette dernière distribution est due à des neutrons monocinétiques d'à peu près 250000 eV. Or la courbe obtenue par la combinaison Ra—²D a une forme identique avec la courbe obtenue avec les neutrons RdTh—²D. On peut superposer ces deux courbes en multipliant toutes les ordonnées de la courbe Ra—²D par un même facteur. Ceci montre que les photoneutrons Ra—²D ont une énergie très voisine de celle des photoneutrons RdTh—²D. Les rayons γ responsables pour la production de ces photoneutrons doivent donc avoir une énergie voisine de 2,6 MeV. Ces mesures donnent donc une nouvelle

preuve de l'émission par le radium de rayons γ, plus énergiques que 2,19 MeV (°). L'intensité de ces rayons est de l'ordre d'un quantum pour 20 désintégrations. Les rayons γ de 2,19 MeV du radium ne contribuent pas sensiblement à la production de photoneutrons : ces rayons devaient produire des neutrons peu énergiques (< 20000 eV) dont la présence aurait été révélée par un élargissement de la distribution de densité des neutrons thermiques dans l'eau pour les petites distances de la source. Par contre la combinaison Ra—Be produit des photoneutrons avec un spectre très inhomogène : la distribution des neutrons thermiques dans l'eau est très élargie et montre la présence de neutrons très mous.

La grande différence du rendement entre la combinaison Ra—<sup>2</sup>D et RdTh—<sup>2</sup>D permet de réaliser facilement l'analyse de la quantité de Ra et de RdTh présente dans une source de MsTh, sans aucun traitement chimique. Il suffit de déterminer le nombre de neutrons obtenu par la source à analyser dans le beryllium et dans le deuterium. D'autre part on peut réaliser des analyses de Be dans des alliages en comptant le nombre de photoneutrons produits par une source de Ra ou de RdTh.

MAGNETISME. — Appareil à lecture directe pour la mesure des champs magnétiques. Note (¹) de MM. Roger Servant et Belling Tsaï, présentée par M. Aimé Cotton.

Le principe élémentaire de l'appareil très simple que nous avons réalisé est le suivant : Quand on dispose convenablement dans un champ magnétique II un cadre mobile autour d'un axe, soumis à un couple de rappel et parcouru par un courant I, ce cadre tourne d'un angle  $\alpha$  fonction du produit IH. Si l'on maintient I constant,  $\alpha$  peut servir à mesurer H.

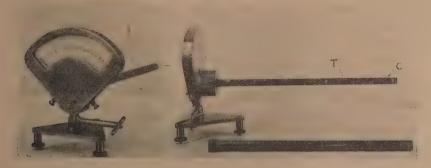
Nous avons pensé que, pour réaliser un appareil vraiment utilisable [car jusqu'à présent les essais faits dans cet ordre d'idées (²) ne sont pas entrés dans la pratique], il fallait qu'il soit robuste et maniable comme un voltmètre par exemple, donc à lecture directe et à cadre monté sur pivots.

<sup>(\*)</sup> Ellis, Proc. Roy, Soc., A. 143, 1934, p. 1354; Alichano, Phys. Zsch. Sow. Un., 9, 1936, p. 47; Skobelzyn, Z. Phys., 90, 1933, p. 243.

<sup>(1)</sup> Séance du 21 février 1938.

<sup>(2)</sup> Dispositifs de W. Weber, Knüt Angström, R. A. Lehfeldt, Edser et Stansfield etc.

Le modèle auquel nous nous sommes arrêtés est représenté ci-dessous. Il s'inspire pour sa disposition générale extérieure du Gaussmètre Dupouy (3), qui est basé sur un principe différent (action du champ sur un cristal), mais qui répond aux mêmes préoccupations.



Le cadre C, de petites dimensions (spire moyenne de 1em de long sur 3mm de large) et en fil fin (500 tours), est logé à l'une des extrémités de la tige creuse T (diamètre extérieur 6mm) montée sur pointes et formant pivot. Cette tige porte à son autre extrémité une aiguille se déplaçant devant un cadran, deux masselottes servant à l'équilibrage et deux ressorts spiraux produisant le couple de rappel. Ces ressorts, reliés au cadre par deux fils torsadés placés dans l'axe de la tige, servent d'amenées de courant. La tige T est assez mince (6mm) pour que son extrémité puisse être logée dans des entrefers d'électro-aimants étroits et assez longue (30cm) pour qu'aiguille et cadran soient reportés dans une région où il y ait de la place. À cet endroit l'action du champ de fuite sur les ressorts (situés côte à côte et parcourus par des courants de sens inverses) est négligeable, car le courant qui les traverse est toujours très faible, l'action du champ sur le cadre restant suffisante à cause du grand nombre de tours de fil. L'appareil est en métal non magnétique et la tige T en matière isolante de façon qu'elle ne soit pas freinée dans sa rotation par les courants de Foucault. Le tout repose sur trois vis calantes et une genouillère permet l'inclinaison de T dans les différentes directions.

L'étalonnage de l'appareil ne nécessite que la connaissance exacte d'une seule valeur H de champ [que l'on déterminera par exemple à moins

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 184, 1927, p. 375, et Remarques sur la Communication précédente, par A. Cotton, Comptes rendus, 184, 1927, p. 378.

du millième au moyen de la Balance Cotton (\*)]. Les graduations obtenues sont analogues à celles des ampèremètres à échelle dilatée. On a intérêt d'ailleurs à placer, comme pour ceux-ci, l'aiguille perpendiculaire au cadre et la position initiale de ce cadre à 45° des lignes de force du champ, la tige T étant perpendiculaire à ce champ. Un trait de repère sur l'appareil permet de le placer dans la même position relative par rapport aux divers champs à mesurer.

La précision des mesures est celle avec laquelle le courant est maintenu constant dans l'appareil. Il est facile d'avoir le centième au moins. L'appareil ne présente pas de dérive. Ses indications ne varient pas avec la température, alors que celles du gaussmètre Dupouy en dépendent. D'autre part, si notre appareil présente sur ce dernier l'inconvénient de nécessiter un courant auxiliaire, il a l'avantage d'être plus précis et d'avoir plusieurs sensibilités: Si, pour un courant I, on peut mesurer les champs de 0 à H, pour le courant I/n on pourra les mesurer de 0 à nH. L'appareil représenté permet par exemple la mesure des champs de 0 à 1000 gauss avec un courant de 29 mA, de 0 à 10000 gauss avec 2,9 mA, de 0 à 58000 gauss avec 500 µA etc.

SPECTROSCOPIE. — Les spectres d'absorption infrarouges de carbures aliphatiques isomères. Note de MM. PIERRE LAMBERT et JEAN LECONTE, transmise par M. Aimé Cotton.

Nous avons indiqué (¹) que les spectres d'absorption infrarouges des cinq hexanes présentaient entre eux des différences très nettes. Nous nous proposons de montrer que, pour 2 pentanes isomères et pour 17 octanes isomères, les spectres d'absorption infrarouges entre 500 et 1450 cm<sup>-1</sup> environ fournissent des renseignements très utiles en vue de l'identification de ces carbures. Voici, en cm<sup>-1</sup>, les positions des bandes d'absorption :

<sup>(\*)</sup> Cf. A. Cotton et G. Dupouy, Comptes rendus du Congrès International d'Électricité, Paris, 1932, 3. p. 207, et G. Dupouy et R. Jouaust, Journal de Physique et le Radium, 7° série, 6, 1935, p. 123.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 198, 1934, p. 1316.

<sup>(2)</sup> M. A. Manan a mis à notre disposition tous les carbures saturés aliphatiques en C<sub>8</sub> que l'on peut prévoir sauf un. Pour leurs constantes physiques, voir Comptes rendus, 203, 1937, p. 319 et, pour leurs préparations, Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air (sous presse).

Pentane (n), 721 F, 759 m, 856 m, 904 aF, 974 m, 1109 m;

Isopentane, 761 F, 904 aF, 966 aF, 1015 F, 1047 f, 1137 aF, 1263 m;

Octane (n), 722 F, 759 m, 793 f, 884 F, 909 f, 961 m, 1062 m, 1159 m;

Methyl-2-heptane, 722 F, 757 m, 807 m, 833 f, 910 F, 939 F, 956 f, 1042 m, 1145 F;

Méthyl-3-heptane, 726 F, 768 m, 816 f, 909 F, 973 F, 1004 f, 1052 f, 1109 F, 1250 f; Méthyl-4-heptane, 582 m, 673 ?f, 736 F, 787 f, 831 m, 883 F, 947 F, 1042 f, 1104 F, 1257 f;

Ethyl-3-hexane, 735 m, 772 F, 818 aF, 884 aF, 1020 f, 1097 F, 1300 ff;

Dimethyl-2.2-hexane, 553 aF, 661 f, 734 F, 790 f, 868 f, 909 F, 982 aF, 1041 f, 1142 F;

Diméthyl-3.3-hexane, 730 F, 770 m, 865 f, 912 m, 959 m, 1132 F, 1250 f;

Diméthyl-2.3-hexane, 553 F 662 aF, 710 f, 734 F, 780 f, 860 m, 903 F, 927 f, 980 m, 1040 aF, 1124 F;

Diméthyl-2.4-hexane, 695?f, 786 F, 817 f, 867 m. 934 f, 987 F, 1159 F;

 $\label{eq:decomposition} \mbox{Dimethyl-2.5-hexane, $547$ m, $756$ F, $808$ m, $833$ f, $869$ f, $930$ F, $960$ f, $1046$ m, $1155$ F:}$ 

Dimethyl-3.4-hexane, 558 F, 586 m, 658 F, 686 f, 732 f, 754 f, 780 F, 837 f, 903 f, 965 F, 998 F, 1080 f, 1124 F;

Trimethyl-2.3.4-pentane, 572 ?f, 764 f, 812 f, 917 F, 967 F, 1012 f, 1051 f, 1098 f, 1136 F, 1250 f;

Triméthyl-2.2.4-pentane, 727 f, 751 f; 796 f, 824 f, 921 aF, 970 F, 1019 f, 1080 f, 1155 F;

Triméthyl-2.3.3-pentane, 734 m, 768 m, 818 f, 869 f, 911 F, 963 F, 1145 F;

Trimethyl-2.2.3-pentane, 717 m, 787 F, 826 f, 865 m, 913 f, 935 f, 977 F, 1008 F, 1076 aF, (1177, 1201) F;

Méthyl-2-éthyl-3-pentane, 558 F, 719 f, 772 F, 814 F, 851 f, 912 F, 938 aF, 1024 f, 1124 F;

Tétraméthyl-2.2.3.3-butane, 685 m, 734 F, 768 m, 818 f, 911 F, 963 F, 1145 F.

Entre 722 et 735 cm<sup>-1</sup> se place ainsi, pour l'octane (n) et ses isomères peu ramissés (méthyl-heptanes), une bande généralement très forte. Elle existe encore avec les diméthyl-hexanes, mais elle se trouve déplacée vers de plus grandes fréquences (735-780 cm<sup>-1</sup>). Les dérivés très ramisés (triméthyl-pentanes) n'ont que des maxima d'absorption très faibles entre 720 et 770 cm<sup>-1</sup>. (Nous signalons, en passant, qu'il en est de même pour les alcools en C<sup>9</sup> qui ont servi à préparer ces derniers carbures.) On remarquera que, entre 500 et 700 cm<sup>-1</sup>, les octanes peu ramissés (méthyl-heptanes) n'ont que rarement des bandes et celles-ci restent faibles, quand elles existent. Par contre, avec les diméthyl-hexanes, il n'est pas rare d'observer dans cette région des maxima bien marqués.

La région de 1120 à 1170 cm<sup>-1</sup> est également intéressante pour indiquer l'état de ramification de la chaîne, parce que les maxima correspondent à des vibrations planes de déformation de la molécule dans lesquelles les atomes d'hydrogène jouent un rôle important [ô (CH)]. Tous ces carbures

possèdent, en plus des maxima indiqués dans le tableau précédent, deux bandes situées, en moyenne, vers 1375 et 1450 cm<sup>-1</sup>, dont l'intensité semble en relation avec le nombre des groupements CH<sup>2</sup> et CH<sup>3</sup>, contenus dans la molécule. Pour l'octane et ses isomères peu ramifiés, les deux bandes possèdent des intensités du même ordre. A mesure que les ramifications de la chaîne augmentent, c'est-à-dire que le nombre des groupements CH<sup>2</sup> diminue, la bande vers 1450 cm<sup>-1</sup> devient de plus en plus faible.

Applications à des mélanges de carbures. — On sait que, dans les essais de moteurs, les essences supportent, sans détoner, de fortes compressions, si, parmi les carbures constituants, se trouve une certaine proportion de carbures à chaîne très ramifiée. L'heptane (n) est généralement considéré comme le type du carbure détonant facilement et le triméthyl-2-2-4 comme celui du carbure antidétonant. Au moyen du spectre infrarouge, on peut s'assurer facilement que l'heptane (n), utilisé dans les essais, ne contient pas d'isomères ramifiés, en étudiant la zone comprise entre 725 et 900 cm. '. S'il s'agit d'heptane (n), mélangé à des isomères, on trouve une bande forte vers 725 cm<sup>-1</sup>, une autre bande plus faible vers 750-775 cm<sup>-1</sup> et deux bandes faibles vers 850 et 880 cm<sup>-1</sup>. Avec l'heptane (n) pur, ces deux dernières bandes sont remplacées par un maximum très fort. Les bandes d'absorption du triméthyl-2-2-4 pentane sont assez nettes pour que l'on puisse déceler la présence d'isomères. Nous avons étudié différents échantillons de ce carbure, avant une origine commerciale, et nous avons facilement reconnu qu'ils contenaient tous une proportion notable d'isomères moins ramifiés.

Les spectres d'absorption infrarouges donnent également de bons résultats pour l'identification des isomères, quand on les applique à l'étude de fractions de distillation d'essences, convenablement préparées. Par exemple, dans ces échantillons, nous avons constaté la présence de pentane (n) et l'absence d'isopentane. L'hexane (n) s'accompagnait de triméthyl-éthyl-méthane et de méthyl-diéthyl-méthane. A côté de l'octane (n) se trouvaient des isomères à chaîne ramifiée, et il existait, à la fois, du décane (n) et du diisoamyle.

THERMOCHIMIE. — Sur les formules structurelles des hydrocarbures non saturés. Note (†) de M. MARCUS BRUTZCUS, présentée par M. Jean Perrin.

La spectroscopie a récemment trouvé que la transformation de l'atomegramme de C bivalent en C tétravalent est accompagnée d'une absorption de 102,72 K<sub>cal</sub>. Il en résulte qu'à la combustion d'un atome-gramme de C bivalent monoatomique, gazeux, comme il existe dans les hydrocarbures gazeux, libres (non lié à d'autres atomes) il se dégage une quantité de chaleur moindre qu'à la combustion d'un atome-gramme de C trétravalent monoatomique gazeux et libre (²).

$$\begin{array}{lll} P_{\text{cat}}\left(C\right) = P_{\text{cat}}\left(C\right) & \text{intrinsèque} - L_{\ell}(O = O) \\ & 456.6 & - 116.4 & = 340.2 \text{ K}_{\text{cat}}, \\ P_{\text{cat}}\left(\overline{C}\right) = P_{\text{cat}}\left(C\right) & \text{intrinsèque} - L_{\ell}(O = O) - \left(\overline{C} \to C\right) \\ & 456.6 & - 116.4 & - 102.72 = 237.5 \text{ K}_{\text{cat}}. \end{array}$$

La puissance calorifique d'un hydrocarbure C<sup>m</sup>H<sup>n</sup> est égale à

$$P_{cat}(C^mH^n)$$
 = M. 456,6 - M. 116,4 - [Σ $L_l(C^mH^n)$  +  $x$ . 102,72]  $K_{cat}$ 

où M est la quantité de molécules d'oxygène nécessaire pour oxygéner une molécule du corps  $C^mH^n$  et x est la quantité de C bivalent que cette molécule contient.

Les calculs de la combustion des hydrocarbures donnés dans mes Notes antérieures (³) ont démontré que, tandis que les hydrocarbures saturés ne sont formés que de C tétravalents, les hydrocarbures non saturés contiennent un ou plusieurs C bivalents, par exemple, l'éthylène est formé d'un atome C bivalent et d'un atome C tétravalent, l'acétylène est formé par deux atomes C bivalents. Ces calculs ont aussi démontré que, tout comme dans les hydrocarbures saturés, dans les hydrocarbures non saturés il n'y a entre les atomes du carbone ni des liaisons doubles, ni des liaisons triples, mais seulement des liaisons simples. Chez les corps non saturés, cès liaisons entre deux C bivalents ou entre un C bivalent

<sup>(1)</sup> Séance du 28 mars 1938.

<sup>(2)</sup> Nous représenterons C bivalent par C, et C tétravalent par C sans signe de couverture.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 204, 1937, p. 490, 574, 859, 1802; 205, 1937, p. 660; 206, 1938, p. 838.

et un C tétravalent sont en général un peu plus faibles que les liaisons entre deux C tétravalents.

La grande réactivité chimique des corps non saturés s'explique par le fait qu'en les exposant aux différentes opérations chimiques ou physiques avec une disponibilité d'énergie, on arrive à élever les valences de leurs C bivalents et ainsi à créer de nouvelles valences, qui peuvent joindre différents atomes ou radicaux.

Vu que les formules structurelles des corps non saturés utilisées à présent sont fondées sur la tétravalence de tous leurs atomes C et sur l'existence des liaisons triples et doubles, les faits exposés ci-dessus nous forcent à modifier ces formules en introduisant aux lieux appropriés des C bivalents et en écartant les liaisons doubles et triples, comme il est montré ci-dessous sur plusieurs exemples de toutes les séries d'hydrocarbures non saturés. Comme il sera démontré ci-dessous, quelques déductions nouvelles se laissent aussi formuler :

### Série olésinique C<sup>n</sup>H<sup>2n</sup>.

#### Formules modifiées:

Comme les calculs de la combustion de tous les corps de cette série le démontrent, il y entre partout un atome C bivalent. Les formules modifiées expliquent la différence entre l'acide maléique et l'acide fumarique sans avoir recours aux théories sur la forme tétraédrique de l'atome C et expliquent aussi pourquoi le premier seulement peut former un anhydride. Ces nouvelles formules modifiées montrent que l'acide crotonique peut former, outre l'isomère acide isocrotonique, encore une troisième isomère.

### Les séries diolésinique et acéthylénique.

#### Formules modifiées :

$$\underline{HC-C-CH_3} \qquad \underline{COOH-CH_5-C-CH_5-COOH} \qquad \underline{HC-CH} \qquad \underline{HC-C-C-CH_5-COOH}$$

Série cyclique non saturés.

Furfurane et thiophène, d'après leurs formules modifiées, peuvent former chacun deux isomères.

Chaque double liaison, dans les formules structurelles en usage, correspond à un atome bivalent et chaque triple liaison correspond à deux C bivalents.

Toutes ces modifications de formules structurelles des corps non saturés sont bien justifiées par les calculs de leur combustion.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur le spectre Raman de quelques poudres cristallines.

Note (') de MM. ETIENNE CANALS et PIERRE PEVROT, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons utilisé la technique des filtres complémentaires pour obtenir les spectres Raman de quelques poudres organiques. Pour exciter par la radiation 4047 Å de l'arc au mercure, on met sur le faisceau primaire une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone à 05,75 pour 100 sous une épaisseur de 4cm; sur le faisceau secondaire, une solution de nitrite de potassium dans l'eau à 505 pour 100 sous une épaisseur de 1cm. En excitant par la radiation 4358 Å du mercure, on utilise sur le faisceau primaire la solution de nitrite de potassium sous une épaisseur de 2cm,5 et une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone à 03,1 pour 100 sous 4cm d'épaisseur;

<sup>(1)</sup> Séance du 4 avril 1938.

sur le faisceau secondaire, une solution de chromate neutre de potassium à 0°.1 pour 100 sous 1°m d'épaisseur.

Les temps de pose varient selon les corps de 9 à 70 heures. Pour contrôler notre montage, nous avons d'abord opéré sur le naphtalène, déjà étudié par Ananthakrishnan (2). Nous donnons, ci-dessous, les résultats que nous avons obtenus pour ce corps : dans nos spectres, la raie 1168 cm<sup>-1</sup> fait défaut, mais nous trouvons, par contre, huit raies supplémentaires.

#### A. Poudres cristallines.

Naphtalène. — 404 ff, 518 Ff, 702 f, 743 ff, 764 F, 1018 F, 1108 ff, 1144 F, 1205 f, 1243 f, 1285 Ff, 1322 F, 1381 FF, 1436 Ff, 1463 F, 1526 Ff, 1576 F, 1626 f, 2980 ff, 3007 ff, 3030 lf, 3058 F, 3244 F.

Acide oxalique. — 857 Ff, 1367 ff, 1489 Ff, 1628 Ff, 3429 lF, 3477 bFf.

Acide tartrique. - 73- Ff, 891 lf, 993 f, 1094 ff, 1133 ff, 1189 f, 1260 f, 1309 ff, 1364 f, 1691 lF, 1745 lF, 2931 FF, 2964 FF, 3124 f, 3331 f, 3422 Ff,

Tartrate acide d'ammonium. — 1221 lf, 1260 f, 1380 lf, 1517 f, 1627 lf, 2964 F, 3142 Ff, 3174 Ff, 3308 bFf.

Tartrate neutre d'ammonium. - 1116 lff, 1197 lff, 1304 f, 1397 ff, 1429 f, 1483? 1591 lf, 2914 F, 2945 F, 3118 bFf, 3377 lFf, 3445 bFf.

Tartrate acide de potassium. 1282 f. 1391 f. 1378 f. 1391 f. 1537 ff. 1627 ff. 2108 f. 2975 F. 2987 F. 3174 Ff. 3322 Ff. 3467 bf.

Tartrate neutre de potassium. 1232 f. 1271 f. 1337 f. 1424 bf. 1607 f. 2652 lf. 2739?, 2940 F. 2992 F.

Tartrate de sodium et de potassium. 1213 f. 1231f. 1348 f. 1391 f. 1435 f. 1639 f. 2940 F. 2987 F. 3244 bFf. 3417 bFf. 3472 bFf.

4cide citrique. — 942 f, 1167 ff, 1214 ff, 1686 lFf, 1749 lFf, 2956 bFf, 2997 Ff.

Urotropine. — 462 (f. 77) Ff. 1000 ff, 1041 Ff. 1231 f, 1351 Ff. 1370 f, 1432 f, 1458 f, 2642 f, 2739 f, 2881 lf, 2907 lf, 2931 ff, 2957 F, 3142 lf, 3207 ff.

Intipyrine. - 970 f, 985 f, 977 Ff, 1025 Ff, 1048 f, 1162 ff, 1229 ff, 1306 f, 1322 F, 1448 ff, 1494?, 1590 FF, 1654 F, 2930 Ff, 3072 Ff.

Pyramidon. — 997 Ff, 1110 ff, 1126 f, 1166 f, 1287 f, 1309 Ff, 1320 Ff, 1347 F, 1408 f, 1435 f, 1595 F, 1630 Ff, 2935 Ff, 2978 f.

B. Solutions (étude partielle).

Solution saturée d'acide tartrique, 1749 IF;

Solution saturée d'acide citrique, 1736 IF;

Solution d'acide citrique à 2 mol.-g./lit., 1736 lF.

Les résultats précédents sont donnés en nombre d'ondes par centimètre.

FF, raie très forte; F, raie forte; Ff, raie moyenne; f, raie faible; ff, raie très faible; l, large; b, bande.

<sup>(2)</sup> Proc. Ind. Acad. Sc., 50 serie, 3, A, 1937, p. 200.

Conclusions. — a. Avec les poudres cristallines, nous retrouvons la forte exaltation de la raie  $\nu(C=O)$  observée dans les acides-alcools (3).

- b. L'acide tartrique et l'acide citrique, cristallisés, donnent deux raies voisines dans la région 1700 cm<sup>-1</sup>, tandis qu'une seule raie subsiste lorsque ces corps sont en solution; ce résultat fait penser à l'existence de deux formes différentes (probablement cis et trans) de ces acides à l'état cristallisé; il ne reste, en solution, qu'une seule de ces deux formes.
- c. Les sels alcalins des acides alcools ont des spectres analogues; mais, tout aussi bien en solution (3) qu'à l'état cristallisé, ils ne donnent qu'une raie voisine de 1600 cm<sup>-1</sup>.
- d. Si l'on admet avec Kohlrausch la fréquence 1035 cm<sup>-1</sup> pour  $\nu(C-N)$ , on retrouve cette liaison dans l'urotropine et l'antipyrine, mais elle n'existe pas dans le pyramidon.

Notons, encore dans le spectre de l'urotropine, les nombreuses raies correspondant à la liaison C — H.

Enfin, dans l'antipyrine et le pyramidon, on retrouve très nettement les raies caractéristiques de  $\nu(C=C)$  du radical phényl et du noyau pyrazolone.

CHIMIE MINÉRALE. — Étude d'un complexe d'iodures de plomb et de lithium.

Note de M. Louis Roger, transmise par M. Georges Urbain.

L'étude des propriétés optiques des solutions aqueuses saturées d'iodure de plomb et d'iodure de lithium à la température de 25° C.; nous a révélé (¹) l'existence d'un plombo-iodure de lithium I²Pb, ILi, 4H²O.

Ce complexe ne diffère que par le nombre de molécules d'eau des plombo-iodures de potassium ou d'ammonium isolés par  $M^{mc}$  N. Demassieux (2).

Cependant Mosnier (3) a signalé l'existence d'un sel double

I<sup>2</sup>Pb, 2ILi, 4H<sup>2</sup>O.

Pour l'obtenir, il partait de solutions saturées à l'ébullition des deux sels qui, par refroidissement, laissaient cristalliser le sel double.

<sup>(2) ·</sup>I. PRYCHES, Bull. Soc. Chim., 2, 1935, p. 2195.

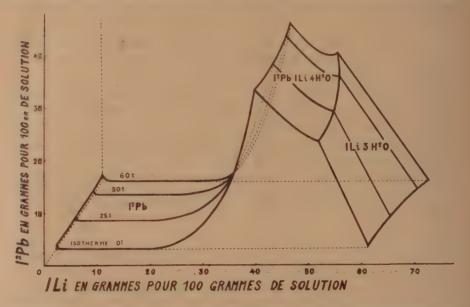
<sup>(1)</sup> Mme N. Demassieux et M. Louis Roger, Comptes rendus, 204, 1937, p. 1818.

<sup>(2)</sup> Ann. Chim., 20, 1923, p. 233.

<sup>(3)</sup> Ann. Chim. Phys., 7° série, 12, 1897, p. 374.

Ce mode opératoire n'exclut pas la possibilité d'existence d'autres combinaisons, et il m'a paru intéressant d'étudier les équilibres entre l'iodure de plomb et l'iodure de lithium entre 0° et 60° C.

L'ensemble des équilibres est représenté dans l'espace par la figure ci-dessous. Les quantités d'iodure de lithium, d'iodure de plomb, indiquées



en grammes dans 100 grammes de solution, et les températures sont portées sur trois axes rectangulaires.

J'ai étudié les isothermes de 0°, 25°, 50° et 60°C. Chacune d'elles se compose de trois branches; elles sont toutes presque parallèles.

Les phases solides en équilibre sont I<sup>2</sup>Pb pour les premières branches, I<sup>2</sup>Pb, ILi, 4H<sup>2</sup>O pour les deuxièmes et ILi, 3H<sup>2</sup>O pour les troisièmes.

Pour de faibles concentrations en iodure de lithium, la solubilité de l'iodure de plomb, déjà très faible dans l'eau pure, décroît et devient presque nulle, puis croît très rapidement au fur et à mesure que la concentration en iodure de lithium augmente.

Au premier point singulier de ces isothermes, les concentrations atteignent pour 100s de solution

Température, a	· 0	25°	555 50°	60%
I <sup>2</sup> Pb	30,52	31,91	34.08	34,59
1 Li	37.03	38.53	30.20	30.57

Le domaine d'existence du complexe diminuc quand la température croît, ce qui est conforme à la règle d'hydratation.

La composition des phases solides a été établie par la méthode des restes de Schreinemakers, et de plus, vérifiée à 25°, 50° et 60°C. sur de gros cristaux, obtenus par cristallisation à ces températures, d'une solution saturée prise sur la branche correspondante de l'isotherme supérieure.

En résumé, l'étude de l'équilibre entre 0° et 60° des solutions saturées d'iodure de plomb et d'iodure de lithium en présence d'une phase solide n'a révélé que l'existence d'un seul complexe l² l'b, ILi, 4 H² O. Je n'ai pas retrouvé le sel signalé par Mosnier.

A plus haute température, le domaine d'existence de ce complexe se rétrécit encore et l'on constate l'apparition d'une nouvelle branche à laquelle correspond la formation d'un nouveau composé, résultant d'une déshydratation plus ou moins complète du précédent.

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur la corynanthéine. Note de MM. MAURICE-MARIE JANOT et ROBERT GOUTAREL, présentée par M. Auguste Béhal.

En 1909, E. Fourneau (¹) a signalé la présence d'un alcaloïde amorphe dans les eaux mères éthérées de la corynanthine, alcaloïde principal de l'écorce de *Pseudocinchona africana* A. Chev. En 1933, Raymond-Hamet (²) décrit une nouvelle méthode de séparation de la corynanthine et de l'alcaloïde amorphe, basée sur la solubilité du chlorhydrate de ce dernier dans le chloroforme, puis cet auteur identifie (³) l'alcaloïde amorphe avec la corynanthéine isolée en 1926 par Karrer et Salomon (^); enfin, en 1935, il donne une étude plus détaillée de la corynanthéine et prépare l'acide corynanthéique (⁵).

Ayanteu une quantité importante d'écorces originaires de la Côte d'Ivoire, nous avons pu en extraire un chlorhy drate de corynanthéine identique à celui décrit par Raymond-Hamet; ( $\alpha$ ) $_0^{18} + 7^{\circ}$ ,6 (méthanol à 99°,5). A partir de ce chlorhy drate, la base amorphe correspondante a été préparée, ( $\alpha$ ) $_0^{20} - 7^{\circ}$ ,8

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 148, 1909, p. 1770-1772.

<sup>(2)</sup> Bull. Sc. Pharm., 40, 1933, p. 523-527.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, 197, 1933, p. 860-862.

<sup>(\*)</sup> Helv. Chim. Acta., 9, 1926, p. 1059-1062.

<sup>(5)</sup> Journ. Pharm. Chim., 8° série, 22, 1935, p.306-325.

(méthanol), P.F. 114-115°, de laquelle nous avons séparé, d'une part une base bien cristallisée (a) + 27°,7 (méthanol), P.F. 115-116° et d'autre part un produit lévogyre encore à l'étude.

La base cristallisée en fines aiguilles, blanches, prismatiques, est très soluble dans l'éther, soluble dans la pyridine, les alcools méthylique et éthylique; son chlorhydrate, également cristallisé, possède en solution dans le méthanol un pouvoir rotatoire de + 43°,4, le tartrate est très peu soluble dans l'eau et les alcools méthylique et éthylique. Après dessiccation prolongée dans le vide à 63°, en présence de l'anhydride phosphorique, la base cristallisée répond à la formule C<sup>22</sup>H<sup>28</sup>O<sup>3</sup>N<sup>2</sup> (trouvé, C°/<sub>0</sub>70,9: H°/<sub>0</sub>7,6; N°/<sub>0</sub>7,35, calculé, C°/<sub>0</sub>71,69; H°/<sub>0</sub>7,66; N°/<sub>0</sub>7,60), elle renferme deux groupements OCH³, trouvé, 2,02 et 2,03.

Technique. — 4<sup>8</sup> de base amorphe  $(\alpha)_0^{20} - 7^{\circ}$ ,8 sont dissous dans le minimum d'alcool absolu, on ajoute, goutte à goutte, de l'eau distillée jusqu'à opalescence, persistant à froid et disparaissant à très faible chaleur. Après séjour à la glacière, on recueille un magma cristallin qui, après plusieurs traitements analogues, donne finalement 1<sup>8</sup>,25 de base cristallisée en aiguilles parfaitement blanches  $(\alpha)_0^{20} + 27^{\circ}$ ,7 (méthanol).

Les eaux mères acidifiées par l'acide chlorhydrique ont été concentrées dans le vide et ont permis de séparer successivement des chlorhydrates dont le pouvoir rotatoire, déterminé en solution dans le méthanol, était de B - 23°,8; C - 11°,6; D - 4°,6; E + 31°,2.

Recherchant l'origine de la rotation gauche des chlorhydrates B, C et D, nous avons fait l'étude comparative des spectres d'absorption dans l'ultraviolet de différents produits en solution à 1/2000° dans l'alcool éthylique absolu, au moyen de l'appareil automatique de Gesteau (6).

	Corynanthine.		Groupe de la corynanthéine.			
Absorption.	Base,	Chlorhydrate (*).	Base amorphe.	Base . cristallisée.	Chlorhydrate B.	
Début;	2970	2940 -	2950	2970	2940	
Bandes	2900	2900	2900	2890	2890	
,	2750	2730	2725	2770	2790	
Points de rebroussements.	2825	2820	2835	2835	2825	
Totale	2490 2330	2450 2280	2615 2270	2600 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2675 2360	
(') Le chlorhydrate de yohimbine a un spectre d'absorption identique.						

<sup>(6)</sup> Journ. Pharm. Chim., 8° série, 24, 1936, p. 201-209.

Le spectre d'absorption du chlorhydrate récupéré B, le plus lévogyre, s'éloigne très nettement de celui de la corynanthine, notamment par l'absence du point de rebroussement typique à 2450 Å et se rapproche de celui du groupe de la corynanthéine.

Conclusions. — Le chlorhydrate de corynanthéine, décrit jusqu'alors (³), correspond à une base amorphe lévogyre qui par cristallisations répétées dans l'alcool éthylique dilué se laisse scinder en un alcaloïde cristallisé ( $\alpha$ ) $_{\rm D}^{20^{\circ}}$  + 27°,7, de formule  $C^{22}H^{28}O^{3}N^{2}$  et en un alcaloïde lévogyre, non encore identifié, mais dont le chlorhydrate possède un spectre d'absorption dans l'ultraviolet voisin de celui de la base cristallisée.

CHIMIE ORGANIQUE. — Changements anionotropiques des alcools (+) et (—) α-phénylallyliques. Note de M. Denis Duveen, présentée par M. Marcel Delépine.

Afin d'obtenir des résultats intéressants à partir d'une étude détaillée des changements anionotropiques subits par l'alcool α-phényl-γ-méthylallylique et ses dérivés (Kenyon, Partrige et Phillips, Journ. Chem. Soc., 1937, p. 207; Communication à la Société Chimique de France, par Denis Duveen et Joseph Kenyon, le 25 février 1938), on a considéré qu'il serait tout à fait désirable d'étendre les recherches à l'étude d'un composé analogue dans lequel le groupe γ-alkyle serait absent. Dans ce but, nous avons préparé les formes (+) et (-) de l'alcool α-phénylally-lique et nous avons soigneusement examiné comment se comportaient plusieurs de ses dérivés.

Kamai (') a établi, en définitive, qu'il n'a pas pu préparer l'ester phtalique acide de cet alcool, ses essais conduisant toujours à la production du phtalate acide de l'alcool cinnamique isomère.

Nous avons trouvé cependant que l'alcool  $\alpha$ -phényl-allylique était facilement transformable en son ester phtalique acide à condition d'employer la pyridine comme solvant, lors de l'estérification par l'anhydride phtalique, et d'éviter une température supérieure à 50° pendant la réaction. Quand on laisse refroidir une solution chaude de quinidine (B) et de phtalate acide de dl- $\alpha$ -phényl-allyle (A) dans l'acétone, les cristaux qui se séparent en paquets d'aiguilles touffues sont constitués presque entièrement de sel de dB, dA.

<sup>(1)</sup> Journ. Gen. Chem. Russ., 1, 1931, p. 460.

Par un repos ultérieur, les liqueurs mères laissent déposer des cristaux compacts de sel dB, lA, presque purs. Par recristallisation, chacun de ces sels est facilement obtenu à l'état optiquement pur; à partir de ceux-ci, on a préparé les phialates acides respectifs (+) et (-) qui, hydrolysés, donnent à leur tour les (-) et les (+) alcools z-phényl-allyliques. La réduction catalytique du (-) alcool z-phényl-allylique donne le phényl-éthyl-carbinol dont le pouvoir rotatoire concorde bien avec celui de l'alcool obtenu par le dédoublement direct (2): il est ainsi tout à fait probable que l'alcool saturé, comme le non saturé, ont subi l'un et l'autre un dédoublement optique complet.

Le travail de Burton et Ingold (Journ. Chem. Soc., 1928, p. 914 et 1650; 1929, p. 455) montre déjà tout à fait clairement que les dérivés acylés de l'alcool α-phényl-allylique (I > II) ont moins d'aptitude à subir un changement tautomérique que les dérivés acylés de l'alcool α-phényl-γ-méthylallylique (III > IV).

- $(1)\quad C^{\epsilon}H^{\epsilon}, CH(O,CO,R_{\bullet})\,CH\ ;\ CH^{2}\qquad (HI)^{\ast}\,C^{\epsilon}H^{\epsilon}, CH(O,COR)\,CH\ ;\ CH,CH^{\epsilon}$
- $(\Pi) \ C^sH^s.CH; CH.CH^s(O.COR) \ (IV) \ C^sH^s.CH; CH.CH(O.COR)CH^s$

Une intéressante confirmation a été obtenue dans le travail entrepris et une bonne démonstration en a été faite par comparaison des résultats obtenus avec ceux rapportés dans une étude sur l'alcool α-phényl-γ-méthylallylique et ses dérivés. En particulier le (-) phtalate-acide d'a-phényl-y-méthyl-allyle, solide cristallin bien défini, de p. f. 81-82°, se transforme à la température ordinaire en une masse pâteuse qui se resolidifie après une vingtaine de jours pour donner l'ester phtalique acide de l'alcool α-phényl-y-méthyl-allylique isomère : le changement est complet au point de vue chimique, et conserve environ 74 pour 100 de l'activité optique; en solution dans le sulfure de carbone le même changement est complet en 7 jours à la température ordinaire. Par contre, le (+) phtalate acide d'a-phényl-allyle, qui se présente sous forme d'huile, est resté plusieurs mois avant qu'apparaissent les cristaux du phtalate acide d'a-phényl-allyle isomère, et une solution de sulfure de carbone du (-) ester phtalique acide n'a présenté aucun changement de pouvoir rotatoire après plusieurs mois.

Il semblerait ainsi que le groupe γ-alkyle a une profonde influence sur la stabilité des alcools allyliques substitués, et un travail est en cours pour éclaireir cette question d'une façon plus complète.

<sup>(2)</sup> PICKARD et KENYON, Journ. Chem. Soc., 99, 1911, p. 49.

GÉOLOGIE AFRICAINE. — Sur la découverte d'un oursin d'âge crétacé (moyen ou supérieur) dans l'Enneri Chelemma aux confins Touareg-Tebou septentrionaux du Sahara français. Note (1) de MM. Conrad Kilian et Xavier Langlois.

Dans son Esquisse géologique du Sahara français, à l'est du 6° degré de longitude E. Gr. (2), l'un de nous a figuré un affleurement de Crétacé sur le flanc droit de l'Enneri Chelemma (Achelouma des cartes) avant la plaine de Madama.

Cependant aucun fossile de cet âge n'avait été trouvé dans cette région et la trouvaille la plus proche était celle de l'Ostrea olisiponensis entre Tiffa et Chirfa (région de Djado) (3), mais Duprez et Fouquet (4) avaient rapporté de leur exploration du Chelemma deux morceaux de calcaires, et bien qu'ils aient été considérés comme d'âge précambrien, c'est pourtant sur cette découverte qu'était fondée l'indication portée sur la carte, ainsi que sur le cortège d'observations, de comparaisons, de déductions et d'hypothèses suivant:

a. l'auteur de l'esquisse, qui avait passé dans la plaine de Madama, n'avait observé aucun affleurement de schistes cristallins, de Précambrien:

b. par contre, une part des formations géologiques de la plaine de Madama lui avait paru comparable au Continental intercalaire au voisinage de la Série hamadienne (Crétacé moyen et supérieur?, Éocène) qu'il supporte, dans le Djoua, près de Fort Flatters et à El Goléah;

c. en outre, les altitudes des points où Duprez et Fouquet avaient prélevé leurs échantillons étaient analogues à celle à laquelle il avait trouvé un lambeau de calcaire crétacé, de facies semblable près du Mongar Tir dans la région d'Amguid (5);

d. enfin ces comparaisons d'altitude de lambeaux calcaires de même facies conduisaient à l'hypothèse d'une certaine rigidité du Bouclier saharien postérieure aux mouvements hercyniens.

<sup>(1)</sup> Séance du 28 mars 1938.

<sup>(\*)</sup> CONRAD KILIAN, La Chronique des mines coloniales, janvier 1937.

<sup>(\*)</sup> R. Furon, Comptes rendus, 196, 1933, p. 1033.

<sup>(\*)</sup> FOUQUET, Rev. Géogr. phys. Géol. dyn., Paris, nº 1, 1928; p. 271.

<sup>(5)</sup> CONRAD KILIAN, Du Crétacé du versant nord du Massif central saharien (C. R. S. Soc. géol. fr., 1930, p. 125).

Or l'un de nous (X. Langlois), dont l'attention a été attirée par les soins du capitaine Feyler (en liaison avec C. Kilian pour la mise au point de la Carte géologique internationale de l'Afrique) sur l'intérêt de la découverte de fossiles crétacés aux confins Touareg-Tebou, a trouvé un oursin dans l'Enneri Chelemma, entre les aiguades de Chelemma et près de la cote 710 de la carte (6).

C'est un *Hemiaster Fourneli* Desh que l'on rencontre dans le Cénomanien, le Turonien et le Sénonien, le plus souvent dans le Turonien et qui, au Sahara, a été signalé en particulier comme se trouvant à In Soki dans le Tademaït par Flamand (7).

Ainsi est apportée la preuve que le Crétacé existe bien dans le Chelemma et qu'il s'en trouve aussi en amont de celui déjà figuré.

En même temps l'hypothèse de la rigidité du Bouclier saharien postérieure aux mouvements hercyniens semble s'affirmer un peu plus par cette sorte d'expérience, tout au moins pour le Sahara centre oriental.

Cette découverte enfin, qui est accompagnée d'observations en faveur de l'âge crétacé également du Médi-Madoua (dans le Tchigaï), laisse espérer plus fermement encore la découverte de témoins qui attesteraient des liaisons marines crétacées avec le Nord principalement par le pays entre les rochers d'Afafi, le Mézoroa et les Monts de Toumo (8).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — Étude caryologique de quelques Phaseolus. Note (1) de M. André Elchhorn, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Le noyau du *Phascolus rulgaris* avait retenu naguère mon attention, car j'avais observé qu'il ne possédait pas de réseau chromatique. J'ai repris cette étude et je me suis adressé à quelques espèces de ce genre afin de confronter les résultats. Ceux-ci sont comparables, dans leur ensemble, pour les espèces *Phaseolus Mungo*, *P. vulgaris*, *P. multiflorus* et *P. lunatus*.

<sup>(°)</sup> Croquis de l'Afrique française au 1 000 000°, feuille Djado, Service géographique de l'Armée.

<sup>(7)</sup> Recherches géologiques sur le Haut-Pays de l'Oranie et sur le Sahara, Lyon, 1911, p. 642.

<sup>(8)</sup> RAYMOND FURON et CONRAD KILIAN, Comptes rendus, 198, 1934, p. 1798.

<sup>(1)</sup> Séance du 28 mars 1938.

Nous nous trouvons bien en présence d'un noyau dépourvu de réseau chromatique, quel que soit le liquide fixateur employé. Les seuls éléments retenant le colorant, soit l'hématoxyline, après action des liquides de Bouin et de Helly, sont : le nucléole, un corps fréquemment juxtanu-cléolaire et les chromocentres. Ces éléments baignent dans un suc nucléaire qui, dans le noyau en interphase, demeure achromatique.

Le nucléole, parfois, apparaît au centre d'une plage absolument blanche et le suc nucléaire, en quelque sorte rétracté, forme alors une couronne, contiguë à la membrane nucléaire; il semble que cet aspect soit dù à l'action du fixateur. Cette opinion est confirmée par le fait qu'après usage d'un fixateur non nocif, tel celui de Helly, cette plage claire est pratiquement inexistante, elle est, au contraire, suffisamment importante après action des liquides de Nawaschin et surtout de Bouin.

Faut-il voir, ici, dans le petit élément sphérique, au contour fort régulier qui souvent se trouve au côté du nucléole, le résultat d'un bourgeonnement? Cette hypothèse est évidemment satisfaisante. Mais on ne constate jamais que tel est son mode de formation. De plus, il est toujours unique. Il n'est pas, par contre, toujours en étroit contact avec le nucléole et, quand c'est le cas, aucun trabécule ne semble les relier l'un à l'autre. Souvent il est placé à des distances variables et parfois même au voisinage de la membrane.

L'existence d'un corps annexe du nucléole a été maintes fois signalée et j'ai eu moi-même l'occasion d'en fournir de nombreux exemples. Mais si l'on compare celui rencontré chez les Begonia, par exemple, à celui des Phaseolus, on note de sensibles différences. Toujours parfaitement homogène chez les premiers, chez les seconds il montre un centre clair. La taille est aussi beaucoup plus élevée chez les Phaseolus. De plus, il offre la particularité de demeurer le plus souvent incolore dans les préparations obtenues après fixation au liquide de Nawaschin et coloration à l'hématoxyline. Enfin, lorsqu'on pratique une coloration suivant la méthode de Feulgen, avec emploi de vert lumière pour distinguer le nucléole, on voit celui-ci se colorer en vert d'une façon intense, alors que le corps annexe se teinte insensiblement, à tel point qu'il est presque impossible de le reconnaître. On sait que, grâce à cette technique, il est aisé de mettre en évidence les éléments destinés à former les chromosomes. Dans le cas présent il s'agit de chromocentres dispersés dans la cavité nucléaire et localisés pour la plupart à la périphérie, contre la membrane, quelques-uns pouvant être proches du nucléole. De petite taille et peu chromatiques

chez Phaseolus culgaris et P. Mungo, ils sont sensiblement plus gros et plus plus chromatiques chez les autres espèces. Il n'est jamais à craindre de les confondre avec le corps annexe du nucléole dont ils se distinguent tant par leur volume plus faible que par leur aspect moins régulier.

Pierre Dangeard, dans une étude récente du Phascolus vulgaris (2), constate que « les chromocentres sont rarement représentés » et « ne semblent pas avoir un caractère de constance ni de régularité ». Je pense qu'il ne s'agit que d'une question de régression appropriée des préparations pour conserver les chromocentres, surtout dans les méristèmes. Cet auteur admet que « les novaux montrent à tous les stades un nucléoplasme structuré », cependant en interphase le nucléoplasme m'a paru homogène. Il ne change d'aspect qu'en prophase quand il se découpe en bandes grisâtres, sans structure interne apparente, accolées, de part et d'autre, aux chromocentres alors parfaitement chromatiques. Chacun de ceux-ci est à l'origine d'un chromosome et mes résultats ne concordent pas avec ceux de P. Dangeard, pour qui « les chromosomes apparaissent indépendamment des chromocentres ». S'il en allait ainsi nous nous trouverions, en effet, en présence d'un fait particulièrement curieux. Au surplus, je crois qu'il est maintenant démontré que, dans les novaux de ce type, tout chromosome se forme aux dépens d'un chromocentre et que les chromocentres sont en même nombre que les chromosomes. Ces notions viennent de recevoir récemment encore une nouvelle confirmation par les recherches de Guilliermond et Gautheret sur le Radis (3). Les Phaseolus ne font pas exception.

A mesure que la prophase s'avance, les bandes achromatiques prolongeant les chromocentres, se raccourcissent et acquièrent la même chromaticité que ceux-ci, jusqu'à ce que soient réalisés les chromosomes définitifs. Le clivage paraît ne s'opérer qu'à la métaphase. A ce stade, les chromosomes ont la forme de bâtonnets assez longs, contrairement à ce qu'a décrit P. Dangeard, qui les qualifie de presque ponctiformes et ajoute que, « vus de profil, à l'anaphase, ce sont des bâtonnets assez courts ou des anses en V à branches très courtes ».

A l'anaphase une déchromatisation progressive des extrémités des chromosomes s'effectue, et en télophase la portion médiane correspondant au chromocentre initial demeure seule chromatique. Les bandes achroma-

<sup>(2)</sup> Le Botaniste, 28, 1937, p. 291-400.

<sup>(\*)</sup> Rev. Cytologie vég., 2, 1937, p. 354-375.

tiques se confondent avec le nucléoplasme. Pendant ce temps on assiste souvent, en métaphase, au partage du nucléole qui est demeuré inchangé jusque-là et qui ne prend apparemment aucune part à la mitose. Parfois les deux moitiés du nucléole émigrent chacune vers un pôle et disparaissent alors. Le corps annexe gagne l'un des pôles, il n'est pas possible de dire ce qu'il devient ensuite.

GÉOBOTANIQUE. — Sur quelques colonies d'espèces eurasiatiques reliques à l'étage de Quercus ilex L. (région méditerranéenne occidentale). Note (1) de M. Jacques Roi, présentée par M. Henri Colin.

Les espèces eurasiatiques proviennent de souches qui se sont étendues dans les parties septentrionales de l'hémisphère nord, où elles trouvent leurs conditions de vie optima. Or on rencontre dans le territoire climatique de Quercus ilex, de végétation xéromorphe et de sol neutro-basique, environ 300 espèces eurasiatiques, hydro-acidophiles pour la plupart. Elles ne sont pas disséminées ni réparties au hasard : elles ont évité la garigue trop chaude et trop sèche et constituent des « colonies-enclaves » au milieu de la végétation méditerranéenne. Cinq colonies importantes sont réparties autour du bassin de la Méditerranée occidentale; leur richesse en espèces eurasiatiques varie en sens inverse de leur indice d'aridité. Nous avons ainsi, selon l'ordre d'importance :

1° Dans la Maremme toscane, près de Lucques (lat. 43°5′N; long. 10°3′E; alt. 45<sup>m</sup>; indice d'aridité 59). — Huit espèces des tourbières acides: Eriophorum gracile Roth., Rhynchospora alba Valh., Rhynchospora fusca Aiton, Carex echinata Mur., Juncus bulbosus L., Drosera rotundifolia L., Oxycoccus quadripetalus Gilib., Menyanthes trifoliata L. Douze espèces de la colonie atteignent leur limite septentrionale au delà de 70° latitude N.

2° Marais Pontins (lat. 41° 2′ N., long. 13° 5′ E., alt. 40<sup>m</sup>, indice d'aridité 46). — Une espèce des tourbières acides : Rhynchospora alba Valh. Presque au niveau de la mer, dans un bois de Quercus cerris, 25 espèces caractéristiques des Hètraies de l'Europe moyenne, qui atteignent leur limite septentrionale entre 60° et 70° lat. N.

3º Région du Bas-Rhône (lat. 43º 4' N:, long. 4º 3' E., alt. 10m, indice

<sup>(1)</sup> Séance du 4 avril 1938.

d'aridité 26). — Une espèce des tourbières acides: Pedicularis palustris L. Parmi les espèces des prairies marécageuses: Dryopteris thelypteris A. Gray, Ophioglossum vulgatum L., Eleocharis pauciflora Link., Parnassia palustris L., Gentiana pneumonanthe L. Douze espèces de la colonie atteignent leur limite septentrionale au delà de 70° lat. N.

4° Plaine Catalane (lat. 41° 2' N., long. 2° 9' E., alt. 20<sup>m</sup>, indice d'aridité 20). — Quelques espèces eurasiatiques sur le delta du Llobregat et dans les bois riverains du Tordera.

5° Marécages de la Calle (lat. 36° 3′ N., long. 8° 2′ E., alt. 10<sup>m</sup>). — Il convient de mettre à part cette colonie à cause de sa latitude. Avec un indice d'aridité 41, on y trouve Parnassia palustris L.

La présence d'espèces eurasiatiques dans ces stations est une anomalie; au sud de 43° lat. N., elles ne descendent que très rarement au-dessous de 800° d'altitude. Elles ont dû gagner la plaine à une époque où les divers étages de végétation ont subi une descente générale de niveau, c'est-à-dire pendant les périodes glaciaires. La découverte, à Massaciuccoli, de grains de pollen fossiles d'Abies et de Picea, apporte un argument de poids à ces vues.

Si, autrefois, le climat de la région méditerranéenne a rendu possible la formation de colonies d'espèces eurasiatiques, de nos jours il s'avère nettement défavorable à leur survivance. En été, les espèces eurasiatiques reçoivent, dans leur pays d'origine (nord eurasie), une couche d'eau d'environ 150mm, répartie régulièrement de juin à septembre. Dans la région méditerranéenne, nous n'avons pas enregistré, en 1936, plus de 17mm de pluie, répartis sur 6 jours, pendant les mois de juillet et d'août, dans la colonie du Bas-Rhône. Les plantes méditerranéennes annuelles (thérophytes) se desséchèrent toutes comme à chaque été. Au contraire, les espèces eurasiatiques ne manifestèrent aucune réduction de vitalité. Comment ces espèces eurasiatiques pouvaient-elles subsister? Pour élucider la question nous avons pris des mesures écologiques près de Montpellier, pendant cette période. Les observations ont été effectuées simultanément dans une association de Molinietum mediterraneum riche en espèces eurasiatiques, et sur des pelouses à Brachypodium ramosum dans la garigue. Voici les résultats obtenus dans la journée du 14 août 1936. Nous mentionnons sous: A, la température au ras du sol; B, le poids de vapeur d'eau contenu par mètre cube d'air; C, le déficit hygrométrique F-f, signalé comme facteur d'évaporation.

		Association à espèces eurasiatiques.			Garigue méditerranéenne.		
Heures.	Λ.	B.	C.		Α.	B.	C.
8	14,2	7,0	Ι,Ι		21,4	2,4	4,3
10		6,0	1,5		34,5	ĭ,7	6,4
12	22,7	5,3	1,8		45,7	1,5	7,7
. 14	24,2	5,7	4,8		48,8	2,8	9,9
16	23,2	7,3	3,4		45,8	2,9	10,3
18	21,6	7,3	1,1		34,7	4,0	8,2

Ainsi la température était moins élevée de moitié à midi dans l'association à espèces eurasiatiques que dans la garigue, l'air beaucoup plus humide et le déficit hygrométrique moins accentué.

L'étude du sol a révélé un contenu de 33 pour 100 d'eau dans l'association à espèces eurasiatiques, et 9 pour 100 seulement dans la garigue.

Conclusion. — Si les espèces eurasiatiques, allogènes à l'étage de Quercus ilex, se maintiennent dans la plaine méditerranéenne malgré le climat régional, il faut en attribuer la cause aux conditions microclimatiques et édaphiques; elles seules permettent à ces relictes de subsister.

GÉNÉTIQUE. — Un mécanisme héréditaire aberrant chez la Drosophile. Note (') de MM. Philippe L'Héritier et Georges Teissier, présentée par M. Charles Pérez.

Nous avons signalé (2) l'existence d'une souche de Drosophiles qui présente à l'égard du gaz carbonique une réaction tout à fait particulière. Ce gaz, qui ne produit chez les Drosophiles d'autre origine qu'une narcose plus ou moins prolongée, toujours suivie d'un réveil complet, se comporte comme un poison vis-à-vis des mouches de cette souche particulière. Un contact même très court, à 10° ou 15°, avec une atmosphère de CO² suffit à entraîner la mort. Ce caractère physiologique est aussi net que les caractères morphologiques qualitatifs les plus visibles. Nous présentons ici les résultats obtenus en croisant la souche sensible avec des souches résistantes.

La sensibilité au gaz carbonique se transmet dans les croisements comme

<sup>(1)</sup> Séance du 4 avril 1938.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 205, 1937, p. 1099.

un tout. Quelle que soit son ascendance, une Drosophile peut toujours être reconnue sans ambiguité comme sensible ou résistante; nous n'avons jamais rencontré d'états intermédiaires. Le croisement de deux individus résistants, quelles que soient leurs ascendances, ne fournit jamais que des descendants résistants. Un individu sensible peut, au contraire, suivant les cas, engendrer soit uniquement des sensibles ou des résistants, soit un mélange des deux. I ne Drosophile résistante est donc génétiquement pure par rapport à la résistance. Les caractères sensibilité et résistance se comportent, dès lors, à ce point de vue, comme des allélomorphes mendéliens, le premier étant dominant sur le second. Les résultats obtenus au cours des premiers croisements nous ont montré cependant qu'il ne s'agit sûrement pas d'un mécanisme mendélien simple. Nous avons donc attaqué le problème suivant des méthodes aujourd'hui classiques, en cherchant à étudier séparément le rôle de chacun des chromosomes de la souche sensible dans cette transmission héréditaire.

I ne femelle vierge de la souche sensible a été croisée avec un mâle résistant, hétérozygote pour les caractères Curly (Cy 2° chromosome), Hairless (II, 3° chromosome) et Eyeless dominant (Eyb, 4° chromosome). Ces trois gènes dominants et léthaux à l'état homozygote marquent chacun des trois autosomes. Tous les individus résultant de ce croisement ont été sensibles. Du point de vue morphologique, on y retrouvait d'ailleurs en proportions mendéliennes normales, pour chacun des deux sexes, les huit catégories génétiques attendues. Parmi eux nous avons choisi les mâles qui présentaient à la fois les trois caractères Cy, H et Ey<sup>b</sup>. Ces mâles, croisés avec des femelles normales résistantes ont fourni une descendance mixte comportant à la fois des sensibles et des résistants et se rangeant également, pour chacun des sexes, en huit catégories génétiques. On sait qu'aucun crossing over ne se produisant chez le mâle de Drosophile, les mâles  $\frac{Cy}{+}$ ,  $\frac{H}{+}$ ,  $\frac{Ey^{\bar{b}}}{+}$ , issus de ces deux croisements consécutifs, ne peuvent posséder aucune fraction des chromosomes de leur grand'mère paternelle sensible. Or, parmi ces mâles, nous avons trouvé la même proportion d'individus sensibles que dans les sept autres catégories génétiques qui, suivant leur type, possédaient 1, 2, 3 ou 4 chromosomes de cette grand'mère. Cette expérience a été réalisée deux fois d'une manière indépendante avec le même résultat.

Le caractère sensibilité peut donc être transmis d'une grand'mère à ses petits-enfants indépendamment des chromosomes. Nous n'avons pu poursuivre l'expérience au delà de la deuxième génération. Aucun des mâles de cette génération en effet n'a fourni, par croisement avec des femelles résistantes, de descendants sensibles. Nous avons reconnu d'ailleurs, au cours de nombreuses autres expériences, qu'en aucun cas un mâle sensible ne transmet le caractère lorsqu'il ne le tient lui-même que de son père.

Aussi avons-nous essayé, dans une expérience d'un autre type, d'obtenir non plus des mâles, mais des femelles sensibles n'ayant aucun chromosome de la souche originelle. Après un premier croisement identique à celui mentionné plus haut, nous avons croisé les mâles sensibles de première génération, porteurs des trois gènes marqueurs, avec des femelles résistantes à chromosomes \ attachés. On sait que les filles de ces femelles ne reçoivent pas le chromosome X de leur père.

Comme précédemment, la deuxième génération a comporté des individus sensibles et des résistants, cette ségrégation étant indépendante de la ségrégation chromosomique. Les femelles de constitution génétique XXY, Cy H EyD ne possédaient aucune fraction de chromosome de la souche sensible. Certaines d'entre elles cependant, après croisement avec des mâles résistants étrangers, ont transmis le caractère à une partie de leurs descendants. Ceux-ci à leur tour, croisés entre eux, ont produit des sensibles et nous avons pu jusqu'ici obtenir quatre générations de Drosophiles qui, bien que n'ayant aucun chromosome de la souche sensible, en conservaient la singularité physiologique.

Nous sommes donc là en présence d'un cas d'hérédité nettement discontinue, dans lequel les caractères « sensibilité » et « résistance » apparaissent comme allélomorphes, le premier étant dominant par rapport au second. Comme dans l'hérédité mendélienne classique, on assiste à des ségrégations nettes, où les ségrégants résistants se montrent génétiquement purs. Avec des modalités d'ailleurs différentes, les mâles comme les femelles peuvent transmettre le caractère, ce qui exclut l'hypothèse d'une hérédité maternelle cytoplasmique. Les résultats de nos expériences de transport des chromosomes ne peuvent être interprétés par aucun mécanisme mendélien. Le caractère « sensibilité au gaz carbonique » ne peut être attribué à aucun système de gènes en position normale sur les chromosomes de la Drosophile. Nous ferons connaître prochainement les premières lois empiriques de cette hérédité aberrante et essaierons d'en trouver une interprétation.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Sur le déterminisme de la symétrie bilatérale dans l'oruf des Vertébrés. Note de MM. Paul Ancel et Paul Wintemberger, transmise par M. Maurice Caullery.

W. Roux, en 1887 (1), a réalisé sur l'œuf de Grenouille rousse des expériences de fécondation localisée qui l'ont amené à penser qu'il avait orienté le plan de symétrie bilatérale par l'intermédiaire du spermatozoïde. Aucun expérimentateur n'a pu orienter ce plan par un procédé dissérent. Tous les moyens mis en œuvre (piqure de Bataillon, courants alternatifs, courants d'induction, électrolyse, etc.) ont échoué.

Nous sommes arrivés à orienter le plan de symétrie chez Rana fusca en procédant de la façon suivante : des œufs, prélevés dans l'utérus d'une Grenouille accouplée, sont placés sur une lame de verre à laquelle ils adhèrent par leur gangue et placés entre l'observateur et une source lumineuse. L'axe de l'œuf est incliné à 45° dans le plan vertical observateur-lumière, pôle blanc en haut et tourné vers la lumière. Les œufs sont fécondés, la rotation d'orientation s'exécute et, quand le croissant gris est apparu, on constate qu'il est situé du côté lumière sur tous les œufs.

Le même résultat est obtenu avec des œufs activés par un courant d'induction, ou par des solutions salées à 1 ou 2 pour 1000. Dans ces solutions, les œufs mis dans la position inclinée susdite peuvent s'orienter sans être activés. Dans ce cas, si on les active par le courant d'induction, on voit que l'expérience donne le même résultat qu'avec les œufs activés avant orientation.

Si l'on retarde la rotation d'orientation en ne penchant l'œuf activé ou fécondé que 40 à 50 minutes après activation ou insémination, l'effet de la rotation d'orientation reste le même que lorsqu'elle a lieu en temps normal.

Lorsque la rotation d'orientation a déterminé l'orientation du plan de symétrie, une rotation en sens inverse imprimée à l'œuf oriente le plan de symétrie dans un sens diamétralement opposé; le futur côté dorsal déterminé par la première rotation devenant ventral après la seconde et réciproquement.

L'orientation du plan de symétrie peut aussi être modifiée alors même que le spermatozoïde a profondément pénétré dans l'œuf et que les deux

<sup>(1)</sup> Arch. f. mikr. Anat., 29, 1887, p. 157.

pronucléi sont arrivés au voisinage l'un de l'autre. Ce changement d'orientation du plan de symétrie n'est pas dû à une rotation de l'œuf autour de son axe, rotation qui aurait pour effet d'amener en position déclive le futur hémisphère ventral soit au cours de la rotation d'orientation, soit dès que que nous plaçons l'œuf en position inclinée en vue de diriger le sens de cette rotation. On en peut fournir la preuve en faisant sur l'œuf, avant de l'incliner, une marque électrolytique et en suivant ses déplacements jusqu'à la fin de la rotation d'orientation.

La technique que nous avons instituée permet donc de déterminer à volonté, même avant toute activation naturelle ou expérimentale, la position du plan qui deviendra le plan de symétrie de l'embryon et les régions qui formeront respectivement ses parties dorsale et ventrale. Elle permet même, lorsque cette détermination est faite, de la modifier au gré de l'expérimentateur.

Il paraît ainsi que la symétrie bilatérale n'est fixée que tardivement dans l'œuf fécondé ou artificiellement activé, alors que se réalise le dernier phénomène de l'activation, la rotation de fécondation. Celle-ci s'exécute dans le même plan vertical que la rotation d'orientation, mais en sens inverse, ce plan vertical est le plan de symétrie bilatérale du futur embryon.

EMBRYOLOGIE TÉRATOLOGIQUE. — Sur l'origine gémellaire ou parasitaire des tumeurs à tissus multiples de la région sacro-coccygienne. Note (¹) de MM. Albert Peyron, André Bonnard et Bernard Lafay, présentée par M. Maurice Caullery.

Les tumeurs sacro-coccygiennes congénitales des fœtus et des nouveaunés avaient été, depuis longtemps, rapportées à un jumeau parasite arrêté dans son développement. Toutefois cette interprétation est actuellement contestée par plusieurs auteurs, Budde, Nicholson (²), Willis, selon lesquels les embryomes ne représenteraient jamais un fœtus ou embryon distinct du porteur et résulteraient simplement d'une malformation de caractère régional ou local, par exemple d'une bifurcation ou bourgeon-

<sup>(1)</sup> Séance du 4 avril 1938.

<sup>(2)</sup> Nicholson, Guy's Hospital Reports, Mémoires X (1930), XIV et XV (1934), XVI et XVII (1935), XVIII et XIX (1937), avec bibliographie. Exposé d'ensemble dans J. of Pathol., 32, 1929, p. 365.

nement anormal de la ligne primitive, ou encore de vestiges embryonnaires des régions lombaire et coccygienne. Nicholson a fait une critique, souvent justifiée, des homologies superficielles ou inexactes envisagées dans certains cas: assimilation d'un segment de la tumeur à une extrémité céphalique ou caudale, à un membre, à une région déterminée (machoire, vulve, mamelle etc.). Il souligne l'absence de squelette métamérisé et surtout celle de la notochorde, pour contester l'assimilation à un embryon ou blastoderme.

Les études de l'un de nous montrent au contraire que les embryomes, malgré le polymorphisme ou l'irrégularité de leurs ébauches, représentent un individu distinct du porteur. Ainsi, les embryomes viscéraux développés chez l'adulte, en particulier ceux de l'ovaire et du testicule, proviennent d'un blastoderme tératologique de nouvelle génération, issu d'une parthénogénèse poly-embryonnique de cellules génitales. Mais, dans les tumeurs congénitales faisant l'objet de cette Note, il s'agit d'un jumeau parasite. Nous nous bornerons à mettre en évidence deux faits fondamentaux qui avaient, jusqu'ici, échappé aux observations des anatomistes et des pathologistes:

1° Embryome I. — Existence d'un ave embryonnaire médian. — Elle est établie, dans une de nos tumeurs. par la présence de la glande hypophysaire et des vestiges de son pédicule pharyngien. Ces formations et les autres ébauches correspondent, dans leur ensemble, à la partie céphalique d'un jumeau (cerveau antérieur et intermédiaire, hypophyse, intestin antérieur et moyen). Cette morphologie implique l'action organisatrice d'une ébauche axiale primitive, vraisemblablement représentée par la plaque prochordale, la chorde proprement dite faisant toujours défaut (ou disparaissant secondairement) dans les embryomes.

2° Embryome II. — Présence des deux testicules au voisinage des organes normaux correspondant à la région lombaire d'un embryon.

Dans une autre tumeur polymorphe extirpée chez un nouveau-né, nous avons reconnu du tissu rénal (blastème métanéphrique) et, comme la présence de ce dernier implique la régression du mésonéphros, liée elle-même au développement de l'épithélium germinatif, nous avons recherché les gonades du jumeau sur les coupes sériées des divers fragments : les deux testicules ont été ainsi retrouvés côte à côte; leur structure histologique était normale (séreuse vaginale, épididyme, glande interstitielle, pédicule vasculo-nerveux), mais leur volume très réduit. A leur voisinage, on trouve les organes de la région lombaire (gros troncs vasculaires, cordons et plexus

du grand sympathique avec paraganglions). La capsule surrénale fait



En haut, région hypophysaire de l'embryome I: à gauche, vue d'ensemble montrant les vestiges du tractus pharyngo-hypophysaire (Tr) et le lobe glandulaire (Hy), dans la concavité duquel on voit la section de la neuro-hypophyse. A droite, vue, à un plus fort grossissement de la zone de contact des deux lobes : glandulaire et nerveux (NH).

En bas, vue d'ensemble de l'embryome II, au niveau d'une des gonades : au-dessous du tissu paraganglionnaire (Par), on voit la séreuse vaginale (V); la gonade, plus volumineuse que l'autre (non visible ici), était incurvée, d'où, sur la coupe, la fausse apparence de deux testicules, ayant chacun une séreuse distincte. En E, épididyme; en N, pédicule nerveux.

défaut, probablement parce qu'on n'avait pas conservé tous les fragments de la tumeur.

En résumé, les dispositions de nos tumeurs confirment que le blastoderme

tératologique, avant de présenter la prolifération néoplasique irrégulière, avait subi, dans le premier cas. l'action organisatrice d'une ébauche axiale, et, dans le second, une ségrégation germinale régulière, avec la série des phénomènes consécutifs (migration des gonoblastes, formation de l'éminence sexuelle au niveau du mésothélium coelomique, développement des connexions uro-génitales et du rein définitif) et, d'autre part, l'ensemble des processus organogéniques généraux ou locaux qui se traduisent par la mise en place des ébauches sympathiques et la différenciation complète de leurs segments lombaires.

BIORADIOACTIVITÉ. — Émission d'un rayonnement ionisant par la matière sèche des végétaux. Note (1) de M. François Artigas, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Ayant réussi à mettre en évidence le rayonnement ionisant des cendres végétales et à l'identifier avec celui qu'émet le potassium présent (2), j'ai soumis la matière sèche des végétaux à un examen analogue : 1° avec l'électromètre de Pohl; 2° avec un tube compteur à paroi mince.

1° Résultats obtenus avec l'électromètre de Pohl. — J'ai été conduit à donner au fil de l'électromètre un mouvement propre très lent, de l'ordre de 40 minutes par division de l'échelle de lecture, et à utiliser la matière seche sous grande épaisseur à l'état de poudre fine comprimée sur une surface de 40 m², c'est-à-dire en couches de saturation homogènes. Voici quelques résultats obtenus avec de la poudre de tabac, les temps indiqués étant ceux que le fil met à parcourir l'espace compris entre deux traits de l'échelle divisée.

Temps en l'absence de la matière sèche	Temps en présence de la matière sèche	Écarts des temps	Activités
t.	t'.	t-t'.	$I_{\infty} = \frac{1}{t'} + \frac{1}{t}.$
35 <sup>m</sup>	27. 8	7.52	0,0090
40	29.30	10.30	0,0090
42 .	30	12	0,0091
42	30.30	11.30	0,0090
,	Val <mark>e</mark> ur moyenn	e (3)	. 0,009

<sup>(1)</sup> Séance du 4 avril 1938.

(2) Comptes rendus, 205, 1937, p. 691 et 1462.

<sup>(3)</sup> Très supérieure à celle des erreurs possibles d'expérience.

Des essais effectués sur des tiges en fleurs de colza et sur des tiges et feuilles de panais, dans lesquelles M. G. Bertrand et M<sup>mo</sup> M. Rosenblatt avaient dosé le potassium (<sup>a</sup>), ont donné des résultats tout aussi concordants.

Le potassium est ici encore responsable du rayonnement signalé, car l'intensité du courant de saturation I<sub>s</sub> est proportionnelle à la teneur pour 100 de la matière sèche en potassium.

Substance	Intensité de saturation	. <b>K</b> %	I103
ionisante.	I i.o.	matière sèche.	K %
- Colza	0,00584	4,87	1,2
Panais	0,008	5,64	1,4
Tabac	0,009	6,48	· 1,3

Les valeurs du coefficient de proportionnalité (4° colonne du tableau) sont comparables à celles que m'ont données les cendres totales (2).

On se trouve ici à la limite de sensibilité de l'électromètre de Pohl; par conséquent la teneur minimum en potassium à exiger pour que l'activité d'un tissu quelconque soit décelable avec cet appareil est de l'ordre de 5 pour 100. C'est la raison pour laquelle les tissus vivants, dont la teneur en potassium est à peine 1 pour 100 environ, n'ont donné aucune réaction avec le Pohl.

2º Résultats obtenus avec le tube compteur. — Les essais ont été effectués avec le dispositif de MM. L. Leprince-Ringuet et P. Auger (5), équipé avec un tube compteur à paroi mince d'aluminium  $(eg^{\mu})$ , fil axial en Al, air sous 5º de mercure, longueur utile 5º de diamètre 2º La poudre sèche de tabac est comprimée sous l'épaisseur de 1º de 3,5 dans des récipients prismatiques  $(5 \times 3, 2 \times 1, 5 = 24^{\text{cm}^3})$ , dont la paroi disposée parallèlement au tube compteur est faite d'une lamelle de cellophane  $(e 20^{\mu})$ . Surfaces d'irradiation:  $5 \times 3, 2 = 16^{\text{cm}^2}$ , ou  $32^{\text{cm}^2}$ , selon qu'on utilise 1 ou 2 blocs ainsi préparés. Les activités du tabac sec sont comparées à celle d'un échantillon analogue de cendres totales de ce même tabac pris comme étalon.

Désignons le nombre d'impulsions enregistrées par minute: 1° en présence de la substance active par S; 2° en présence de l'étalon par E; 3° sous l'action du rayonnement restant, à vide, par R. L'expression

<sup>(\*)</sup> Comptes rendus, 186, 1928, p. 200.

<sup>(\*)</sup> J. de Phys., 7e série, 5, 1934, p. 193.

(S - R)/(E - R) représente l'activité de la substance active par rapport à celle de l'étalon.

		Nombre d'impulsions.			
Durée d'enregistrement		En l'absence de matière sèche	Matière sèche		
en minutes.	Étalon.	à vide.	-16om2.	32cm*.	
5	272	126	165	,218	
5	287	141	188	252	
5	287	106	179		
ð		III	/ 197		
J		159			
Nombre total d'impul-	(846 土	$29 - 643 \pm 25$	729 ± 27	7 · 470 ± 22	
sions par minute	$\mathbf{E} = 56$	$6_{73}$ $\mathbf{R} = 25_{77}$	S = 36,	s' = 47	
$\mathbf{S} - \mathbf{R} = \frac{36_{.45} - 25_{.7}}{\mathbf{E} - \mathbf{R}} = \frac{36_{.45} - 25_{.7}}{56_{.4} - 25_{.7}}$	= 0,35.	$\frac{\mathbf{S}' - \mathbf{R}}{\mathbf{E} - \mathbf{R}} = \frac{4}{56}$	$\frac{1725,7}{6,4 - 25,7} =$	0,693.	

Ces deux essais sont donc tout à fait probants quant à l'existence du rayonnement ionisant produit par la matière sèche du tabac, l'activité étant très nettement proportionnelle à la surface d'irradiation.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Les principes actifs du curare. Note de M. Paulo de Berredo Carneiro, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'étude chimique du curare, préparé par les indigènes de l'Orénoque et de l'Amazone, fut commencée par Boussingault et Roulin, à Bogota, en 1827. De nombreux travaux suivirent de près cet examen et, encore de nos jours, d'importantes recherches sont en cours. Plusieurs aspects botaniques, chimiques, et pharmacodynamiques restés obscurs et contradictoires dans les précédentes publications nous ont paru justifier une révision d'ensemble de la question. Nous l'avons entreprise en nous servant de matériaux recueillis au Brésil avec toute garantie d'authenticité.

Dans notre étude comparative du curare et du genre Strychnos nous avons utilisé comme moyen constant de séparation, de purification et de dosage, le réactif de Gabriel Bertrand (acide silicotungstique). Nous nous en sommes également servi pour la détermination du poids moléculaire des bases séparées ('). Les résultats obtenus ont confirmé, une fois de plus, l'excellence de la méthode proposée par ce savant dès 1899 et largement employée depuis.

Parmi les espèces de Strychnos mises à notre disposition, une seule pré-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 128, 1899, p. 742; B. Soc. Chim., 21, 1899, p. 484.

sentait une action curarisante marquée, Strychnos lethalis Barb. Rodz. Les extraits aqueux de l'écorce de cette plante et de deux échantillons de curare, en pot et en pâte, fortement colorés de rouge, furent traités par le sous-acétate de plomb et ensuite rendus alcalins par addition d'ammoniaque. L'acide silicotungstique en excès détermine, dans ces conditions, la formation d'une abondante précipitation rouge foncé. La solution débarrassée de ce précipité est de couleur jaunâtre. Par addition d'acide chlorhydrique en léger excès un nouveau précipité s'y forme, de couleur chamois. Afin d'examiner les bases contenues dans ces deux précipités, successivement séparés, l'un en milieu alcalin (pH 9,3), l'autre en milieu acide (pH 5,0), nous les avons décomposés par l'hydroxyde de barvum. Il se forme du silicotungstate de barvum insoluble et les bases rentrent en solution. Celles-ci sont traitées par l'acide sulfurique, qui élimine l'excès de barvum. L'une d'elles est teintée de rouge, l'autre est jaune clair, mais toutes les deux sont douées d'une grande activité curarisante et sont fortement fluorescentes. Pour caractériser les deux alcaloïdes ainsi séparés nous avons fait l'analyse élémentaire et établi le poids moléculaire et le spectre de fluorescence de chacun d'eux. Les faibles quantités de produit dont nous disposions nous ont obligé d'avoir recours à l'analyse microchimique (O. Schwartzkopf).

Silicotungstate		I (pH 9, 3	3).	· I	I (pH 5,0	).
	C %.	Н %.	N %	. C %.	Н %.	$N_{0}^{\alpha}$ .
Strychnos lethalis	19,67	1,99	1,00	21,10	2,19	0,92
Curare en pot	`19,81	2,04	·1,01	21,02	2,12	0,97
Curare en pâte	19.61	2,01	1,10	21,16	3,31	0.91

# Détermination des résidus par incinération des silicotungstates :

Silicotungstate	1.	П.
Strychnos lethalis	7 i , 25	67,48
Curare en pot		67,15
Curare en pâte	71,68	 . 67, 10

## Poids moléculaires des silicotungstates incinérés :

Strychnos lethalis	3.990	4.223
Curare en pot	3.958	4.254
Curare en pâte	3.067	4.241

Formule du silicotungstate I, 12 W O<sup>3</sup>. Si O<sup>2</sup>. 2 H<sup>2</sup> O . C<sup>66</sup> H<sup>81</sup> O<sup>12</sup> N<sup>3</sup>. \— Calculé, P. M. 3,987; C 19,86 %; H 2,04 %; N 1,06 %.

Formule du silicotungstate II, 12 WO3. SiO2. 2 H2O. C75 H30 O21 N5. — Calculé, P. M. 4, 248; C 21, 18 %; H 2, 11 %; N 0, 99 %.

L'existence de trois atomes d'azote dans chaque molécule de silicotungstate nous oblige d'admettre que nous sommes en présence de sels acides, dans le rapport stœchiométrique 1 : 3. Selon cette hypothèse les poids moléculaires et les formules brutes des deux bases curarisantes seraient

Base	P. M.	Formules.
1	369	C22 H27 O5 N
П	456	C25 H30 O7 N

Les spectres de fluorescence correspondant à ces deux alcaloïdes permettent de les caractériser avec une extrême sensibilité.

Il résulte de ces données que l'action curarisante est liée à deux alcaloïdes distincts dont nous avons déterminé, en première approximation, les formules brutes. Ces deux bases, que nous avons dénommées Strychnoléthaline (C<sup>22</sup>H<sup>27</sup>O'N) et Curaléthaline (C<sup>25</sup>H<sup>30</sup>O<sup>7</sup>N), se retrouvent en proportions variables dans les échantillons de curare examinés et dans l'écorce de Strychnos lethalis. D'après leur composition elles diffèrent sensiblement des alcaloïdes de même action physiologique déjà signalés.

BACTÉRIOLOGIE. — Propriétés d'une endotoxine méningococcique obtenue par la méthode de A. Boivin. Note de M. JEAN CHEVE, présentée par M. Louis Martin.

On sait que, par sa méthode de précipitation à l'acide trichloracétique, A. Boivin a pu extraire d'un grand nombre de bactéries une substance qui représente à la fois l'endotoxine et l'antigene O complet de ces germes ('). Il nous a paru intéressant d'appliquer cette méthode à l'étude des méningocoques.

Nous avons préparé des extraits trichloracétiques des trois types de méningocoques, A, B, C, et avec ces extraits nous avons pratiqué des réactions de précipitation, des épreuves de toxicité, et des recherches de pouvoir antigénique.

Réactions de précipitation. — On fait une solution de la substance obtenue, en eau physiologique, à raison de 1<sup>mg</sup> par centimètre cube. Dans une série de tubes à hémolyse on verse 1<sup>cm²</sup> de la solution, et l'on ajoute avec

<sup>(1)</sup> Rev. Immunol., 1, 1935, p. 553; C. R. Soc. Biol., 124, 1937, p. 1176.

une pipette fine, respectivement 1/10° de centimètre cube de sérum antiméningococcique A, B ou C. Le sérum, plus dense que la solution, tombe au fond du tube. On porte les tubes à l'étuve à 37° où on les laisse pendant 2 heures, et l'on fait une première lecture; on les met ensuite à la glacière où on les laisse pendant 18 heures, et l'on fait une seconde lecture. Suivant l'intensité de la réaction on note au niveau de la zone de contact sérumantigène: un disque blanc, plus ou moins épais ou même une floculation complète donnant ultérieurement un dépôt dans le fond du tube.

Résultats. — Tous nos extraits préparés avec des souches de méningocoques A, B, ou C, isolées récemment ou avec des souches entretenues depuis longtemps sur milieu artificiel, ont donné un précipité avec l'immun sérum homologue. Le taux limite de précipitation suivant les extraits a varié entre: 1/128000° et 1/400000°. La solution standard d'antigène au 1/1000° n'a donné aucune réaction avec les immuns sérums méningococciques hétérologues ni avec les sérums antipneumococciques I, II, III.

Épreuves de toxicité. — Nous avons étudié la toxicité des extraits trichloracétiques de méningocoques sur la Souris et le Lapin. Seuls les extraits préparés avec des souches récentes (isolées depuis moins de 4 mois), se sont montrés toxiques.

Souris. — Les animaux, de 18 à 20<sup>5</sup>, reçoivent par voie intrapéritonéale : 0°<sup>ms</sup>, 5 d'une solution d'extrait en eau physiologique. Avec des doses variant entre 0<sup>ms</sup>, 2 et 0<sup>ms</sup>, 5 suivant les extraits, les animaux meurent entre 24 et 36 heures, après avoir présenté de la dyspnée, des troubles digestifs (diarrhée), du hérissement des poils. A l'autopsie, on note seulement une hyperhémie de l'intestin avec dilatation des vaisseaux.

Lapin. — La dose minima mortelle par voie intraveineuse est d'environ 1<sup>ms</sup> par kilogramme d'animal. La mort survient en 24 heures environ, sans être précédée de troubles caractéristiques.

Recherche du pouvoir antigénique. — Nous avons utilisé un extrait d'une souche B qui tuait la souris à la dose de om, 2. Des Lapins reçoivent par voie intraveineuse des doses progressivement croissantes d'extrait B: 1 fois om, 5, 4 fois 1 fois 2 fois 2 fois 2 fois 1 fois 2 fois 2 fois 1 fois 2 f

Un titrage effectué sur le sang prélevé 5 jours après la dernière injection montre que le sérum de ces Lapins précipite jusqu'au 2/1000° non seulement la solution d'antigène B utilisée pour l'immunisation, mais encore les solutions d'extraits préparées à partir d'autres souches B.

La méthode de A. Boivin permet donc d'isoler des méningocoques une

endotoxine spécifique non seulement pour le méningocoque (spécificité d'espèce), mais encore pour chaque variété A, B ou C de méningocoque (spécificité de type).

Cette endotoxine possède in vivo des propriétés antigéniques. Seules les souches récemment isolées de l'organisme ont donné un extrait toxique.

La séance est levée à 15<sup>h</sup> 25<sup>m</sup>.

E. P.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

#### OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1938.

Traité de pharmacie chimique. Tome I. Chimie minérale et Chimie organique (série acyclique), par Paul Lebrau et G. Courtois. Paris, Masson et Cie, 1938; 1 vol. 25cm.

Introduction mathématique aux théories quantiques, fasc. XIX, in Cahiers scientifiques, par Gaston Julia. Paris, Gauthier-Villars, 1938; 1 vol. 25cm.

Précis de zoologie, par Auguste Lamerre. Tome V, fasc. III. Les Coléoptères. Bruxelles, H. Cauwenberg, 1938; 1 fasc. 26cm, 5.

Traité du calcul des Probabilités et de ses applications. Fasc. III. Recherches théoriques modernes sur le calcul des Probabilités, in Tome I. Les principes de la théorie des Probabilités, par Maurice Frechet. Paris, Gauthier-Villars, 1938; 1 vol. 25cm.

La vie de Grégoire Mendel, par Hirsch Rudy. Première et Deuxième partie. Tel-Aviv, Hatteva Vehaaretz, 1935; 2 fasc. 24cm (en langue hébraïque).

Lyon, 11-13 octobre 1937. Le VIº Congrès de Chimie biologique, publié par R. Fabre. Lons-le-Saunier, Maurice Declume, 1937; 1 vol. 24cm,5.

La Recherche scientifique dans les territoires d'Outre-Mer, par Alfred Lacroix. Paris, Congrès de la Recherche scientifique dans les territoires d'Outre-Mer, 1938; 1 fasc. 24cm.

Index Generalis, dix-huitième année, 1938, dirigé par Mile S. de Montessus de Ballors. Paris, Masson et Cie, 1938; 1 vol. 19em (présenté par M. A. Lacroix).

Les Métaux légers, par Henri Sainte-Claire Deville, Héroult, Bussy, Gay-Lussac, Thénard, in Les Classiques de la découverte scientifique. Paris, Gauthier-Villars, 1938; 1 vol. 19cm (présenté par M. L. Guillet).

Guides aux collections de plantes vivantes du Muséum national d'Histoire naturelle. IV. Plantes utiles ornementales ou intéressantes des pays chauds. Deuxième partie. Plantes grasses, par André Guillaumin. Paris, Les Presses universitaires de France, 1937; 1 vol. 18<sup>cm</sup>,5.

(A suivre.)

### ERRATA.

### (Séance du 5 juillet 1937.)

Note de M. Marcel Brelot, Sur la meilleure majorante harmonique d'une fonction sous-harmonique:

Page 13, ligne 8 en remontant, au lieu de modifiée sur F', lire modifiée sur F' dans un ensemble de mesure nulle.

## (Séance du 6 septembre 1937.)

Note de M. Marcel Brelot, Sur les meilleures et plus petites majorantes harmoniques des fonctions sous-harmoniques:

Page 456, ligne 5 en remontant, au lieu de sur F seulement, lire dans un ensemble de mesure nulle et sur F seulement; note du bas de la page, au lieu de Comptes rendus, 204, lire 205.

## (Séance du 4 janvier 1938.)

Note de M. Marcel Brelot, Quelques propriétés des fonctions sousharmoniques et du balayage :

Page 36, ligne 11, au lieu de prolongée, lire convenablement prolongée.